Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 1

~~A 95~~

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale08pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

8e ANNÉE

TOME HUIT

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER etc

FONDÉE PAR : HORACE KŒCHLIN ET LÉON LEFÈVRE

Directeur général :

LÉON LEFÈVRE

Directeur technique :

MAURICE PRUD'HOMME

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel** (**Emile**), Chimiste manufacturier, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Haller** (**A.**), Membre de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth** (**Ch.**), Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — Dr **M. Nicolle**, Directeur honoraire de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Piequet** (**O.**), Chimiste coloriste à Rouen. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon** (**L.**), Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Witt** (**Otto N.**), Professeur à la *Kongl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Binder**, Chimiste à Mulhouse. — **Dosne**, Chimiste coloriste à Mulhouse. — **G. Forel**, Chimiste coloriste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer** (**Albert**), Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid** (**Henri**), Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, chimiste de la maison Gros-Roman, à Wesserling. — **Wehrlin**, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Green**, Professeur au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R.-G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — AUTRICHE : **Brandt** (**Ch.**), Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender** (**P.**), Professeur au *Technologischen gewerbe Museums*, à Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles*, à Verviers. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Caberti**, Chimiste coloriste à Messine. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Turin. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste à l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Schaposchnikoff**, Professeur à l'*Institut polytechnique de l'Empereur Alexandre II*, à Kiew. — **Triapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo-Perielasv. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzkl**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève.

TOME HUITIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1904

PARIS

AUX BUREAUX DE LA REVUE : 64, CHAUSSÉE D'ANTIN (IXe)

1904

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 85. — Tome VIII — 1er janvier 1904

OBSERVATIONS SUR LE SYSTÈME DE CLASSIFICATION DES COULEURS PROPOSÉ PAR M. JEAN D'UDINE

Par M. Henri LAGACHE,

Professeur du cours de teinture à l'École nationale des arts industriels de Roubaix.

M. Jean d'Udine vient de faire paraître un ouvrage (1) dans lequel il propose un nouveau système de classification des nuances d'une très grande simplicité. Cette classification présente le grand avantage qu'elle peut être traduite aisément en formules algébriques, ce qui permet d'appliquer le calcul, pour l'échantillonnage dans toutes les industries.

M. Jean d'Udine base sa classification sur une nouvelle définition de la hauteur de teinte qui se prête aisément à la vérification expérimentale. Pour cela, il emploie ce qu'il appelle le *diapason des hauteurs*. L'étalon qui sert de mesure pour ces hauteurs est composé par une gamme de noirs, et il constate qu'il suffit de prendre une gamme de 23 tons, pour qu'un gris normal quelconque puisse être identifié avec un ton de la gamme ci-dessus. Il prépare un disque divisé en 25 couronnes qui sont teintes avec des mélanges de 0, 1/24, 2/24, 3/24,..., 24 24 de noir.

Étant donnée une nuance quelconque, sa hauteur sera définie par comparaison avec la gamme de noirs ci-dessus. On prépare un disque ajouré de même grandeur que le disque ci-dessus qu'on divise en 12 secteurs égaux et on enlève avec des ciseaux la moitié des secteurs. Enfin on peint les secteurs conservés avec la couleur qu'on veut employer.

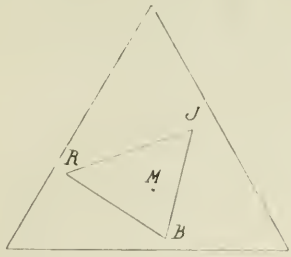
Les 2 disques sont disposés sur un même axe et soumis à un mouvement rapide de rotation. L'œil reçoit ainsi l'impression d'un mélange à parties égales de la nuance étudiée avec les 24 tons de gris. On dit que la couleur est de même hauteur que le gris avec lequel elle se mélange *sans paraître ni plus foncée, ni plus claire*. On dit que ces deux nuances quelconques sont de même hauteur, si elles sont toutes deux de même hauteur qu'un gris déterminé.

(1) *L'Orchestration des couleurs*, par M. Jean d'Udine A. Joannin et Cie, 24, rue de Condé, Paris).

Le diapason permet également de déterminer si plusieurs couleurs sont de même *nuance*, mais de tons différents. Il suffit de vérifier, par le même procédé, si la nuance la plus claire peut être obtenue en mélangeant la plus foncée avec une certaine quantité de blanc.

Ces définitions établies, le système de M. Jean d'Udine se réduit à étudier les nuances de *même hauteur*, puisque toutes les autres résultent de celles-ci, ou peuvent y être rapportées.

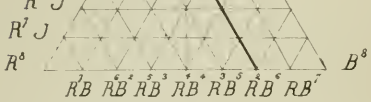
Pour classer les nuances de même hauteur, M. d'Udine constate expérimentalement que le mélange de 2 nuances de même hauteur est de même hauteur. Il constate que toutes peuvent être obtenues avec 3 éléments seulement : Rouge, Jaune, Bleu. Il place ces 3 nuances de même hauteur aux 3 sommets d'un triangle équilatéral.



Il suppose que toutes les couleurs binaires sont placées sur les côtés du triangle à une distance inversement proportionnelle aux quantités des couleurs élémentaires respectivement employées, ce qui permet immédiatement une représentation géométrique des couleurs binaires.

Enfin, tous les mélanges des 3 éléments sont placés à l'intérieur du triangle, d'après les proportions respectives employées.

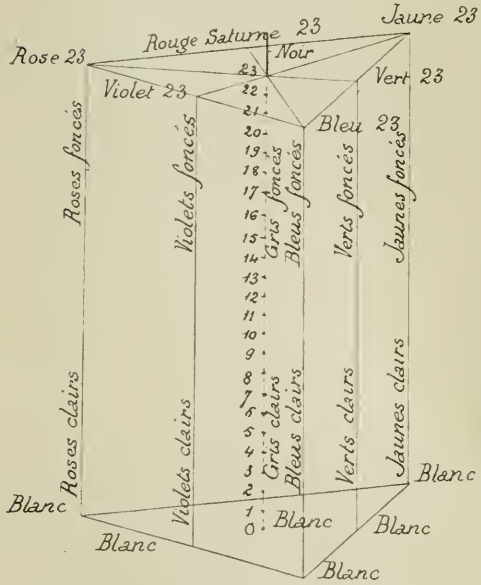
La classification ainsi établie, M. Jean d'Udine démontre expérimentalement que tous les mélanges de 2 nuances quelconques fournissent bien celles qui sont situées sur la ligne droite qui joint les deux points respectifs. Par exemple tous les mélanges de R^2J^6 et R^2B^6 se trouvent sur



la ligne soulignée en un point éloigné des extrémités en raison inverse des proportions employées. Le mélange qui est figuré en M provient des 4/6 parties de R^2J^6 pour 2/6 de R^2B^6.

Si on contient de même 23 triangles correspondant aux 23 tons de gris, on vérifie que tous les tons *d'une même nuance ont exactement la même position.*

Il en résulte que toutes les nuances possibles sont classées dans ce que M. Jean d'Udine

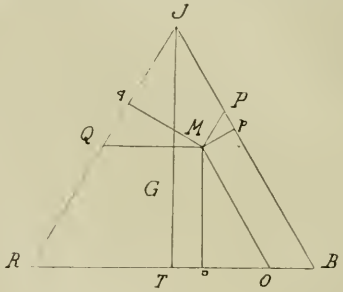


appelle le prisme des couleurs. Tous les tons d'une même gamme sont sur la même génératrice; toutes les nuances de même hauteur sont dans une même section horizontale. La verticale passant par les centres de gravité des sections est formée par la gamme de gris, puisque ces points, également éloignés des 3 sommets, sont gris neutres (1).

La classification suppose pratiquement qu'on a préparé des termes équidistants dans toutes les directions, assez rapprochés pour qu'une nuance quelconque puisse être jugée conforme avec l'un des types obtenus. Mais, pour étudier mathématiquement les problèmes du mélange de couleurs, nous pouvons supposer, comme le fait d'ailleurs remarquer M. Jean d'Udine, que tous les points d'une ligne représentent des nuances différant entre elles par des quantités infinitésimales.

Nous étudierons d'abord des nuances de même hauteur, c'est-à-dire que nous n'envisagerons qu'une section horizontale du prisme.

D'après ce que nous avons dit, le point M représente une couleur ternaire composée de MP de rouge, MQ de bleu et MO de jaune. Ces



proportions sont équivalentes aux distances du point M aux 3 côtés du triangle. On a en effet :

$$\frac{MP}{Mp} = \frac{MO}{Mo} = \frac{MQ}{Mq}.$$

Par conséquent, la valeur de la nuance représentée par M peut être représentée par l'un ou l'autre système. Nous prendrons le dernier système qui correspond aux coordonnées et nous les représenterons, comme en géométrie, par les lettres a, b, c, x, y, z, etc.

Nous rappellerons que, dans un triangle équilatéral, la somme des 3 distances du point M

(1) La classification de M. Jean d'Udine a été établie en faisant le mélange optique de couleurs par le disque rotatif. Nous admettrons qu'elle est applicable aux nuances produites par le mélange de pigments, ce qui n'est pas évident *a priori*, mais ce qui est très probable. C'est avec ces réserves que nous avons essayé de donner à la classification une représentation mathématique qui permette de traiter, par le calcul, les problèmes de l'échantillonnage. En appliquant pratiquement les résultats de ces calculs, on vérifiera d'ailleurs du même coup l'exactitude des principes adoptés par M. J. d'Udine.

C'est en nous basant sur cette classification que nous avons voulu étudier quelques problèmes de mélange de couleurs pour arriver à des règles applicables à l'échantillonnage en teinture.

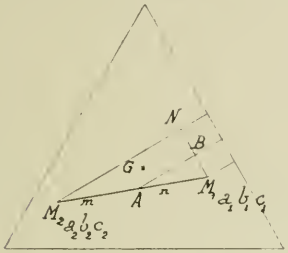
aux côtés est constante et égale à la hauteur de ce triangle :

$$Mp + Mq + Mo = JT$$

et, par conséquent, les proportions des couleurs élémentaires qui servent à composer la nuance M sont :

$$\frac{Mp}{JT}, \quad \frac{Mq}{JT}, \quad \frac{Mo}{JT}.$$

On remarque tout de suite que toute nuance placée sur une ligne quelconque du triangle est bien obtenue par le mélange, en proportions convenables, des couleurs représentées par les 2 extrémités. Je veux démontrer que la nuance placée en A sur la ligne MM_1 est bien obtenue



par le mélange des couleurs M et M_1. Soient a_1, b_1, c_1 et a_2, b_2, c_2 les composantes de M_1 et M_2 et x, y, z celles de A. On voit que les 2 triangles M_1NM_2 et AM_1B sont semblables, d'où les formules :

$$\frac{AB}{M_2N} = \frac{M_1A}{M_1M_2} \quad \text{ou} \quad \frac{X - a_1}{a_2 - a_1} = \frac{n}{m+n}$$

$$(m+n)(X - a_1) = n(a_2 - a_1)$$

$$(m+n)X = (m+n)a_1 + n(a_2 - a_1) = ma_1 + na_2$$

$$X = \frac{ma_1 + na_2}{m+n}.$$

De même :

$$Y = \frac{mb_1 + nb_2}{m+n}$$

$$Z = \frac{mc_1 + nc_2}{m+n}$$

et, par suite, la couleur A est composée de :

$$A = X + Y + Z = \frac{m(a_1 + b_1 + c_1)}{m+n} + \frac{n(a_2 + b_2 + c_2)}{m+n}$$

$$= \frac{mM_1}{m+n} + \frac{nN_2}{m+n}$$

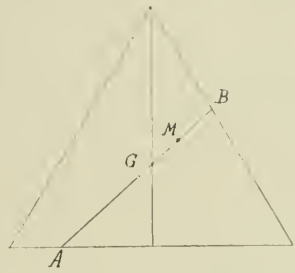
La couleur A s'obtient bien en mélangeant les couleurs M_1, M_2 en raison inverse de leur distance à A.

Il en résulte que tous les points d'une droite qui passe par le centre de gravité ont les propriétés suivantes :

1° Le centre à égale distance des 3 côtés est un mélange à parties égales de Rouge, Bleu, Jaune et, par suite, est le gris normal.

2° Tous les points de la ligne GB peuvent être considérés comme composés de mélanges en proportions croissantes de la nuance B et de gris. Ce sont donc les représentants d'une gamme rabattue en hauteur constante.

3° Tous les points du rayon GA, combinés en proportion convenable avec un point quelconque de GB, peuvent produire le point G, c'est-à-dire



le gris normal. Donc, tous les points figurés par la ligne GA sont des complémentaires de la nuance représentée par M_1. La portion de couleur M que ces différents points peuvent neutraliser va en croissant à mesure que l'on s'éloigne du point G, et c'est la nuance binaire A qui produit le plus grand effet.

Problème de l'échantillonnage. — Nous pouvons maintenant chercher à résoudre le problème pratique qui intéresse l'industrie textile : déterminer quelle proportion de couleurs il faut employer pour arriver à un échantillon type.

Nous diviserons le problème en 2 autres : dans le premier cas, nous supposons l'échantillonnage des teintes d'une même hauteur ; dans le deuxième cas, nous traiterons le problème dans sa généralité.

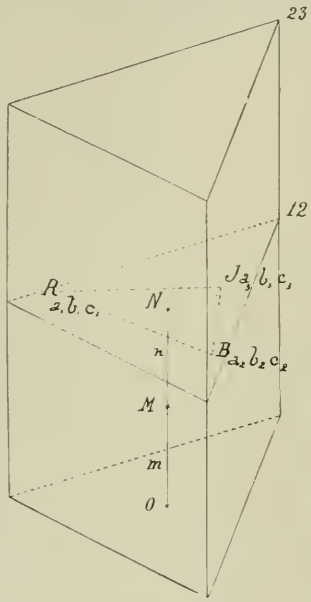
Premier cas. — Le teinturier, le fabricant qui emploie les fibres mélangées, se sert pour son échantillonnage d'un Rouge, d'un Jaune et d'un Bleu quelconque qui ne sont pas, dans la majorité des cas, des couleurs pures. Il choisit, parmi les produits qu'il trouve dans l'industrie, celui qui présente les qualités de solidité demandées par le genre de fabrication, en même temps que les prix les plus favorables.

Or, il est toujours facile de déterminer ce que nous appellerons l'équivalent de ces produits, c'est-à-dire la quantité de couleur qu'il faut employer pour 100 k. de marchandise pour arriver à produire un échantillon de hauteur moyenne, soit, dans notre cas, du ton 12.

En examinant la section 12 de notre prisme de couleurs, on pourra aisément déterminer la portion de ces 3 colorants que nous représenterons par B, J, B ; ces nombres, comme les symboles de chimie, représentent non seulement la nuance fournie, mais encore l'équivalent défini ci-dessus.

Par exemple, dans le cas que nous étudions, nous pratiquons l'échantillonnage avec un Rouge orange légèrement rabattu, un Jaune presque vert et un Bleu violet.

Tout mélange de ces 3 colorants ne peut évidemment nous fournir qu'une nuance renfermée dans le triangle RJB. La place des 3 sommets est définie par leurs coordonnées, ou

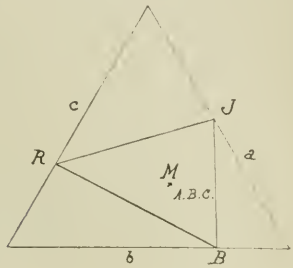


autrement dit par leur composition, comme nous l'avons expliqué. Nous les représenterons par les lettres :

R	B	J
$a_1 b_1 c_1$	$a_2 b_2 c_2$	$a_3 b_3 c_3$

et nous voulons savoir quelles proportions il faut employer, pour reproduire la teinte donnée MABC.

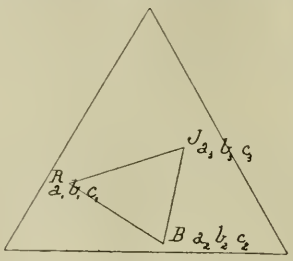
Avant de traiter ce problème, nous supposerons que les points R, B, J soient sur les côtés du triangle équilatéral, ou autrement dit que nous



employions comme éléments des couleurs binaires pures. Les coordonnées ci-dessus sont alors simplifiées :

$$c_1 = o, \qquad b_2 = o, \qquad a^{3} = o.$$

Soient x, y, z les proportions de R, J, B qu'il faut employer dans l'échantillonnage. Ces proportions doivent former l'équivalent de couleur



mixte, puisque nous ne nous occupons que de teinte d'une hauteur uniforme. On a donc :

$$x + y + z = \mathrm{I}.$$

D'autre part :

		Rouge pur.	Jaune pur.	Bleu pur.
x de R renferment	.....	xa_1	xb_1	o
y de J —	.....	ya_1	o	yc_2
z de B —	.....	o	zb_3	zc_3

Et comme la nuance à reproduire se compose, d'après sa position dans le triangle, de A rouge pur, B jaune pur, C bleu pur, on aura :

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &= xa_1 + ya_2 + o \\ \mathrm{B} &= xb_1 + o + zb_3 \\ \mathrm{C} &= o + yc_2 + zc_3 \end{aligned}$$

avec :

$$n + y + z = \mathrm{I}.$$

On a ainsi 4 équations pour trouver x, y et z, mais, en réalité, ces 4 équations se réduisent à 3, parce que les coordonnées d'un point sont toutes soumises à la règle :

$$a_1 + b_1 + c_1 = \mathrm{I}.$$

La résolution de ces équations donne :

$$x = \frac{\begin{vmatrix} \mathrm{B} & a_2 & o \\ \mathrm{B} & o & b_3 \\ \mathrm{I} & \mathrm{I} & \mathrm{I} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & o \\ b_1 & o & b_3 \\ \mathrm{I} & \mathrm{I} & \mathrm{I} \end{vmatrix}}$$

soit :

$$x = \frac{\mathrm{A}b_3 + \mathrm{B}a_2 - a_2 b_3}{a_1 b_3 + b_1 a_2 - a_2 b_3}.$$

De même :

$$y = \frac{\mathrm{B}a_1 - \mathrm{A}(b_3 - b_1) + a_2 b_3}{a_1 b_3 + b_1 a_2 - a_1 b_3}$$

$$z = \frac{\mathrm{B}(a_2 - a_2) + b_1 \mathrm{A} - b_1 a_2}{a_1 b_3 + b_1 a_2 - a_2 b_3},$$

ce qui nous donne les proportions des colorants à employer pour reproduire l'échantillon soumis.

Cas général. — Les 3 colorants employés sont situés dans le triangle d'une manière absolument quelconque.

Le problème se résoudra de la même façon :

$$\begin{aligned} A &= xa_1 + ya_2 + za_3 \\ B &= xb_1 + yb_2 + zb_3 \\ C &= xc_1 + yc_2 + zc_3 \\ 1 &= y + x + z \end{aligned}$$

Équations résolues par les formules :

$$x = \frac{\begin{vmatrix} A & a_2 & a_3 \\ B & b_2 & b_3 \\ C & c_2 & c_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}}$$

$$y = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & A & a_3 \\ b_1 & B & b_3 \\ c_1 & C & c_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}}$$

$$z = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & A \\ b_1 & b_2 & B \\ c_1 & c_2 & C \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}}$$

Les proportions sont donc absolument déterminées et les calculs peuvent être simplifiés en déterminant d'avance les termes ne renfermant que a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_3, a_3, b_3, c_3. Il ne suffira plus que d'introduire les quantités A, B, C, selon les échantillonnages.

Proportions à employer pour obtenir une nuance absolument quelconque. — Nous avons supposé, dans le problème précédent, que le teinturier sache qu'il faut employer R k. %, B %, T % des 3 colorants bleu, jaune, rouge employés dans l'échantillonnage pour obtenir le ton moyen 12.

Il s'agit de déterminer les proportions de ces 3 colorants qu'il faudrait employer pour obtenir une nuance M placée à un endroit quelconque dans le prisme de couleurs.

Avec le diapason de M. J. d'Udine, on déterminera la nuance N du ton 12 correspondant à la teinte M ; on connaitra donc les distances m, n représentant des proportions $\frac{n}{m+n}$ de blanc qu'il faut mélanger et, par suite, il suffira de réduire les proportions calculées dans le rapport trouvé.

Ayant donc déterminé la position N du ton 12 correspondant à la nuance M, on calculera les proportions de couleur nécessaires pour obtenir cette nuance N, soit, dans le problème précédent, les quantités :

$$x\mathrm{R}k\,, \qquad y\mathrm{B}, \qquad z\mathrm{C}.$$

Pour obtenir le ton dégradé M, il suffira de réduire ces proportions dans le rapport $\frac{m}{m+n}$ ou $\frac{12}{m}$. Les quantités à employer seront donc ainsi :

$$\frac{mx\mathrm{R}}{12}, \qquad \frac{my\mathrm{B}}{12}, \qquad \frac{mz\mathrm{C}}{12}.$$

Conclusions. — On voit donc que la classification de M. Jean d'Udine donne le moyen de déterminer, par le calcul, toutes les données de l'échantillonnage courant et que le problème sera très facile à résoudre si les usines de matières colorantes pouvaient donner pour chaque produit son équivalent et ses coordonnées.

Les coordonnées et la valeur d'une nuance quelconque pourraient être déterminées aisément par un diapason de nuances disposé pour comparer la nuance à reproduire avec une nuance obtenue en mélangeant, par rotation, une proportion convenable de rouge pur, jaune pur, bleu pur et blanc.

SUR LES ALBUMINES

Par M. Arturo PELLIZZA.

Dans ces derniers temps on a encore mis en doute les inductions de M. Prud'homme sur la présence des groupements NH ou NH^2 dans la molécule de la laine, tirées de la capacité de cette fibre de réagir avec l'acide nitreux et consécutivement avec les phénols, constatée par M. Richard et étudiée ensuite par M. Prud'homme, M. Flick et autres.

D'autre part, on commence à élever des doutes, plus ou moins fondés, sur la théorie moderne de la constitution des albumines (F. Hofmeister, E.-P. Pick, etc.), qui voient, dans leur molécule, la présence constante d'un ou plusieurs de certains groupements assez caractérisés (*Hemigruppe de Kühne*, *Antigruppe*, *Kohlehydratgruppe*).

J'espère, avec cette note, apporter quelques appuis à ces deux hypothèses et peut-être indiquer un chemin qui permettra de faire avancer cette grave question de la constitution des albumines.

Me référant à la plus moderne classification des albumines, j'ai essayé la réaction de Griess sur les principaux représentants des deux classes :

1° Albumine pd : albumines, globulines, caséines et nucléo-albumines.

2° Produits de transformations des albumines pd : albumoses et peptones.

Tous ont réagi à froid et préférablement dans l'obscurité avec le N^2O^3 10 % $NaNO^2$ + quantité mol. HCl). Après repos, lavage à l'eau, saturation des traces de N^2O^4 par un acétate alcalin ou tout

autre alcali; le produit jaune sec est assez stable spécialement dans le vide; il est décomposable à la lumière, à la chaleur, facilement à l'humidité. Les dérivés de la seconde classe sont assez solubles dans l'eau et les acides, ceux dérivés des albumines pd sont solubles dans les alcalis et en leur présence (les derniers sans entrer nécessairement en dissolution), se combinent à froid avec les phénols et amines aromatiques.

Ces azos (?) dérivés de la première catégorie se purifient facilement, par extraction à l'éther de l'excès des phénols après neutralisation et précipitation par les acides minéraux, lavage à l'eau, etc. Ceux du phénol sont jaunes, ceux de l'α et du β-naphtol d'un rouge intense, ceux des aminon aphtols et phénols, bruns; leurs sels alcalins sont plus intensément colorés. Le dérivé albumine de sang-azo-β-naphtol, p. ex., lavé à l'alcool absolu, se dissout dans l'alcool alcalin en un bleu foncé; par évaporation ou précipitation il donne une poudre noir bleu que l'eau hydrate en une poudre rouge fuchsine identique au premier.

Les réducteurs énergiques (poudre de zinc et acides minéraux) les décolorent très lentement.

Ceux dérivés des produits de transformation peptique ou tryptique des albumines pd et des naphtols sont au contraire jaunes, solubles à l'eau et, différence avec les premiers, se dialysent encore assez facilement.

Deux faits assez intéressants méritent une mention à part: les albumines pd, insolubilisées par la formaldéhyde, réagissent de la même façon que les albumines, desquelles elles dérivent, par le N^2O^3 et les phénols, et ne paraissent pas perdre les propriétés que leur confère la présence de COH^2 dans la molécule; d'autre part l'albumine azo-naphtol se condense facilement avec le COH^2. Je veux conclure par là que la théorie de M. Benedicenti sur la réaction de M. Blum, qui dans les formo-albumines voit une saturation complétée des NH ou NH^2 par des $= C \begin{cases} H \\ H \end{cases}$, est loin d'être démontrée.

J'ai même transporté cette réaction sur libre: du calicot préparé au β-naphtol est imprimé avec le nitroso jaune de l'albumine de sang, en présence d'une quantité suffisante d'alcali; il se développe un rose intense qui ne résiste au lavage qu'après insolubilisation à la formaldéhyde.

Enfin, je considère comme prématurée toute considération théorique avant que cette étude ne soit étendue à tous les dérivés des albumines (halogénés, chromés, nitrés, etc.). et que les tentatives de déterminer le N transformé en $-N=N$ (ou $-NH.NO$), par la quantité de phénols qui entre en combinaison, ne m'aient permis d'approfondir cette intéressante réaction.

Milan, 13 novembre.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis J.-G. BELTZER,

Ingénieur-chimiste.

(2e article.)

Details pratiques que l'on doit observer dans les ateliers. — Manipulations.

Si les conditions économiques de bon établissement des ateliers de teinture sont un des points capitaux de la réussite, il faut y joindre également, dans la marche des opérations, un sage emploi du temps, une répartition bien entendue des travaux, ainsi qu'un régime intérieur d'administration judicieuse.

Pantage des cotons. — Lorsque les cotons filés arrivent de filature, ils se trouvent disposés en paquets de 5 à 10 kilos et classés par numéros, *les numéros les plus élevés indiquant la filature la plus fine.*

Pour disposer ces cotons filés à la teinture, et rendre le travail plus facile, on procède à l'opération du pantage, c'est-à-dire qu'on réunit par un lien commun et lâche un nombre suffisant d'écheveaux pour former une pante ou 250 gr. de coton filé.

Lorsque le coton est livré à la teinture, il est donc disposé en petits mateaux dont chacun pèse *250 gr.* Cette quantité ne doit être plus forte ou moindre, attendu qu'elle ne présente pas un trop grand volume, et qu'elle peut être traitée en assez peu de temps pour que l'ouvrier ne soit pas fatigué. En même temps, les mordants que l'on applique chauds ne perdent pas la chaleur qu'on leur a donnée, avant que l'opération qu'on fait subir au coton soit terminée.

En outre, les dimensions des appareils, des machines, le poids des matières premières, *tout se calcule* sur cette quantité de coton, et il serait très désavantageux de ne pas opérer invariablement sur ce poids.

Il est quelquefois d'usage d'associer deux ouvriers au même travail, et de leur confier une quantité suffisante de coton sur laquelle ils opèrent avec soin pour que la teinture soit parfaite.

Chaque paire d'ouvriers a ses appareils, ses machines ou ses cuves qui lui permettent autant que possible d'opérer toujours dans les mêmes conditions pour la sécurité d'un travail bien exécuté et bien coordonné.

Lorsqu'on délivre une partie de coton, on

donne au chef d'équipe une carte qui porte la date du jour, le numéro du coton, l'indication de la marque de rouge, le poids du lot, le nombre de mateaux ou pantes que ce lot contient, le nom du client quelquefois pour lequel on met en œuvre, etc., etc. L'ouvrier a l'attention de placer cette carte sur le lot, chaque fois qu'il vient de lui faire subir une manutention ; de sorte qu'il ne peut y avoir jamais ni erreur, ni confusion.

Lorsque l'on considère l'énorme quantité de cotons qu'on travaille de front dans un atelier, le grand nombre d'opérations qu'on fait subir à chaque partie, les transports et les déplacements fréquents qui ont lieu, on doit craindre à chaque instant qu'il y ait mélange ; que les apprêts destinés pour une partie ne soient donnés à une autre ; en un mot, qu'on ne change ou n'intervertisse l'ordre des opérations. Il faut donc peu s'étonner que nous insistions sur ces petits détails en apparence.

C'est d'après les mêmes considérations que je présenterai encore ici quelques observations sur l'importance de la manutention et manipulation, dans une teinture en rouge d'Andrinople.

La couleur bien unie, qu'on obtient si rarement dans la teinture, dépend aussi en grande partie du degré d'habileté avec laquelle l'ouvrier travaille, soit à la main ou par l'emploi des machines ; du soin qu'il apporte dans la surveillance des opérations ; veiller à ce que les cotons soient bien séchés également à l'étendage, etc., etc.

On peut diviser en six opérations principales tout ce qui tient aux manipulations :

1° La manipulation du coton au débouillage ;
2° La manipulation aux huilages et mordançages ;
3° La manipulation à l'étendage ;
4° La manipulation aux savonnages et lavages ;
5° La manipulation à la teinture ;
6° La manipulation au vaporisage.

1° Manipulation au débouillage.

Lorsque les cotons sont pantés, et les mateaux bien étalés et réunis entre eux par leurs cordes, de façon à former des petits lots de 5 k. environ, on les entre dans la cuve à débouillir, dont on a eu soin de garnir les parois avec des toiles, de façon que les cotons empilés ne touchent pas directement la tôle de fer, et ne puissent se tacher de rouille. On empile ces lots de 5 k. avec soin, en les étalant par couches successives, disposées en quinconce, pour que la lessive les pénètre bien également et qu'il ne se forme pas de chemins où celle-ci passerait constamment sur les mêmes parties. On doit veiller à ce que les cotons ainsi empilés soient bien calés par le haut avec des madriers, de façon que, pendant le débouillage, ils ne viennent pas à remonter à la surface des lessives bouillantes, tournoyer dans celles-ci et finalement se mélanger et mêler leurs fils.

2° Manipulation aux huilages et mordançages.

Lorsqu'on passe les cotons aux huiles ou aux mordants, il faut en imprégner tous les fils également, et les exprimer ensuite de façon qu'ils restent tous mouillés au même degré ; autrement la teinture ressortirait *barrée*.

Terrinage. — Pour arriver à ce but, lorsqu'on passe à la main, l'ouvrier commence par puiser dans sa jarre, pour verser dans la terrine, la quantité d'émulsion huileuse ou de mordants qui est nécessaire pour imprégner à la fois 1 k. de coton (environ 8 à 10 lit. par terrine). Il prend alors dans chaque main 500 gr. de coton (un tord ou deux pantes) qu'il présente perpendiculairement au-dessus de la terrine qui contient le mordant. Il plonge le coton dans le liquide ; il tient alors chaque tord entre le pouce et l'index, déploie les autres doigts, et presse de tout son poids avec la paume de la main sur le coton, en le foulant fortement et dans tous les sens.

L'ouvrier se redresse, conserve le coton perpendiculairement ; il déplace ses mains pour le saisir dans une autre partie, et il le plonge et foule de nouveau ; il se redresse et foule encore en renouvelant cette manœuvre trois ou quatre fois. Ces soins extrêmes sont nécessaires pour que le coton boive ou s'imbibe également. Cela fait, il dépose un des deux mateaux sur le bord de la terrine, prend l'autre avec les deux mains, et en exprime une partie avec force. En cet état, il l'accroche à la cheville placée au-dessus de la terrine et le tord fortement et également à la cheville, en plusieurs fois et plusieurs endroits successivement en deux ou trois fois, de façon à répartir le liquide bien uniformément.

Il jette ensuite le mateau sur une table ou un cabrouet disposé à proximité, et fait la même opération sur le second tord.

On travaille ainsi toute la mise, et on dispose les tords bien également sur les brouettes, avant de les transporter à l'étendage.

Lorsqu'on passe les cotons aux machines à mordancer, soit pour huilages ou mordançages, les opérations se font plus rapidement et les cotons sont bien imprégnés, mais la torsion n'est pas aussi régulière, aussi doit-on passer ceux-ci à l'essoreuse avant de les disposer sur les brouettes et les porter à l'étendage.

Un essorage moyen donne une régularité parfaite dans le degré de mouillé que la mise doit avoir.

3° Manipulation à l'étendage.

Le coton se transporte à l'étendage sur des brouettes garnies de toiles, pour qu'il ne s'accroche pas. On met environ 2 k. à 2 k. 500 de coton sur chaque perche d'étendage, et, comme il importe qu'il sèche bien également et promptement, on le distribue sur la longueur des barres avec le plus grand soin. A cet effet, on passe les deux mains dans chaque pante de coton, on étale parfaitement les échevettes qui les composent, et on étend en secouant fortement les fils de façon à bien les allonger et les séparer les uns des autres. Pendant le séchage, il faut avoir soin de retourner de temps en temps les barres sur elles mêmes, pour que le coton présente successivement au soleil toutes ses surfaces et s'égalise des liquides imprégnés.

4° Manipulation aux savonnages et aux lavages.

Les cotons qu'on doit laver ou savonner sont secs ou humides. Ils sont secs dans les cas suivants : lorsqu'on les lave sur les huiles, ou les mordants pour les passer à la teinture. Ils sont humides lorsque, après la teinture ou l'avivage, on les porte aux savonnages ou aux lavages, pour les nettoyer et les dégorger.

Dans le premier cas, on met le coton sur l'eau, et on l'y plonge vivement en le foulant et le retenant sous l'eau, le tordant, et répétant cette opération plusieurs fois jusqu'à ce qu'il soit imprégné partout. On reconnaît que le coton est convenablement humecté, lorsqu'il reste sous l'eau et qu'aucun écheveau ne remonte à la surface, ou bien lorsque, en exprimant le coton, l'eau s'en échappe par tous les points et non en gouttelettes.

Dans le second cas, il ne s'agit que de présenter le coton à l'eau courante, et de l'y agiter jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée.

Dans les deux cas, on exprime le coton à l'aide de chevilles disposées sur le bord du lavoir.

Dans les savonnages au savon bouillant, *on embâtonne les cotons*, c'est-à-dire qu'on les dispose sur des bâtons en mettant sur chacun d'eux 1 k. de coton, en deux mateaux bien séparés de 500 gr. chacun. Deux ouvriers saisissent alors les extrémités des bâtons disposés parallèlement sur la barque de savonnage et s'appuyant sur les bords de celle-ci par leurs extrémités. Par un vif mouvement de va-et-vient, ils impriment aux cotons un secouage et un barbotage énergiques dans le bain. Ils lissent alors les mateaux sur leurs bâtons chacun de leur côté, de façon à répéter le savonnage à l'extrémité opposée du mateau qui ne baignait pas dans le liquide auparavant, et ainsi de suite, de proche en proche. On donne 5 à 7 tours successivement (5 ou 7 lisses) à toute la mise, en prenant à la suite tous les bâtons, puis on vide la barque. On la remplit d'eau si on veut opérer un lavage dans les mêmes conditions, puis on vide, laisse égoutter et on débâtonne. On tord, lave à l'eau courante et on essore.

Avec les machines à laver et à savonner, ces opérations se font automatiquement, et, la machine étant en marche, l'ouvrier n'a qu'à jeter les mateaux sur les guindres pour que l'opération s'effectue.

5° La manipulation à la teinture.

Lorsqu'on teint les cotons à la main, sur barque, on procède également en premier lieu à l'embâtonnage de la mise. *Les cotons bien lavés à l'eau pure et bien humectés*, de la même façon que pour le savonnage, on dispose sur chaque bâton deux mateaux ou tords de 500 gr. chacun, bien séparés l'un de l'autre, et bien étalés à chaque extrémité, de façon que les ouvriers puissent facilement, chacun de leur côté, lisser les mateaux sans difficulté, et sans les mélanger.

Lorsque les cotons sont ainsi disposés, et empilés par moitié à chaque extrémité de la barque, on garnit le bain avec l'alizarine.

En général, on teint 50 k. de coton à la fois, sur une barque en bois ou en cuivre de *3 m. 50* de long, *0 m. 70* de large et *0 m. 60* de profondeur, chauffée par un serpentin fermé en cuivre. On introduit dans la barque environ de 1 000 à 1 200 lit. d'eau (soit *0 m. 45* de hauteur d'eau, environ), puis on verse l'alizarine pure ou mélangée à quelques produits, bien délayée dans l'eau, en plusieurs points à la fois. On agite vivement le bain de façon que sa composition soit bien homogène; on abat alors les cotons, en ayant soin que les extrémités des bâtons portent bien sur les bords de la barque, puis les deux ouvriers saisissent tour à tour les extrémités de chaque bâton, ils impriment au coton un barbotage énergique, et ils donnent de suite et vivement *cinq lisses*. On manœuvre environ de 1/2 heure à 3/4 d'heure à froid. Lorsque l'alizarine commence à tirer bien également, et que la nuance, jaune au début, monte de plus en plus au rouge d'une façon bien unie, on commence à chauffer doucement, en ouvrant le robinet de vapeur du serpentin. Pendant la chauffe, il ne faut pas cesser de manœuvrer les bâtons et lisser les cotons dans le bain, sans quoi il se produirait des taches, et l'alizarine ne monterait pas bien également. Ce point est excessivement important à signaler, surtout pendant la chauffe. On met environ 1/2 heure ou 3/4 d'heure à chauffer le bain pour amener sa température à 95° C. et 100° C. à l'ébullition. On règle en conséquence le robinet d'arrivée de la vapeur. Lorsque le bain est trop chaud pour pouvoir lisser les cotons à la main, on fait usage d'un second bâton pointu, que l'un des ouvriers enfile dans les mateaux :

l'autre saisissant l'extrémité opposée, tous deux soulèvent alors les mateaux avec ce bâton et leur font faire un tour sur leur bâton propre; après quoi ils agitent les cotons vivement dans le bain, et ainsi de proche en proche. (C'est le lissage au bâton ou au filet.) Lorsque le bain est à l'ébullition, il n'est pas nécessaire de manœuvrer constamment les cotons; on se contente de les drainer de temps en temps. On maintient l'ébullition 1/2 heure ou 3/4 d'heure également, et on arrête la vapeur. A ce moment le bain doit être tout à fait tiré et ne présenter en tout cas qu'une légère teinte très faible, rosée ou jaunâtre suivant les marques d'alizarine employées : rosée pour l'alizarine n° 1 (alizarine pure) et jaunâtre pour l'*alizarine purpurine*. On vide le bain, laisse égoutter les cotons, et on peut les passer directement au vaporisage, *sans lavage préalable*.

Lorsqu'on effectue la teinture sur les machines à teindre appropriées (machines Decock, Fernand Dehaître, etc.), il suffit de disposer les cotons d'une façon semblable sur les guindres de la machine ou sur les bâtons; on lève, on prépare le bain et on abat les cotons; on actionne la machine et la teinture s'effectue d'une façon automatique. Un seul ouvrier suffit dans ce cas, et il n'a besoin d'exercer qu'un travail de surveillance pour voir si les cotons suivent bien le cours de l'opération indiquée plus haut. Les machines sont disposées de façon à lever et à baisser la mise dans le bain, à la volonté de l'opérateur. On peut donc, en cours d'opération, ajouter les éléments nécessaires au bain de teinture pour pouvoir arriver au résultat désiré.

Le dégarnissage de la barque s'effectue quelquefois automatiquement, comme dans les machines Decock, et on peut vaporiser directement sans débâtonner les cotons et les réembâtonner sur d'autres plus appropriés. Un simple égouttage prolongé suffit.

Dans quelques cas, on est obligé d'essorer les cotons teints, ou les laver à grande eau, les passer en huile et les essorer; mais dans les méthodes ordinaires, pour une grande production, on vaporise de suite au sortir des barques de teinture.

6° La manipulation au vaporisage.

Le vaporisage des cotons teints a surtout pour but de développer la nuance rouge vif de la laque d'alizarine. Au sortir de la teinture, cette nuance n'est pas suffisamment développée, même par une ébullition prolongée dans le bain de teinture; elle reste terne; la température et la quantité de chaleur ne sont pas suffisantes pour développer la combinaison de la laque alumino-huileuse d'alizarine; ce développement s'effectue donc par le vaporisage en même temps que la laque calcaire, alizarate d'alumine, se combine à l'huile et aussi à l'étain, et se fixe d'une façon définitive sur la fibre.

Cette opération s'effectue dans des chaudières horizontales spéciales, en tôle, pouvant supporter une pression de 2 *k.* et timbrées à ce chiffre; ce sont les appareils à vaporiser, Mather-Platt ou autres.

Un chariot mobile spécial, pénétrant dans la cuve à vaporiser, permet d'entrer d'un seul coup les mises de cotons teints à vaporiser. On dispose en général ceux-ci sur des bâtons en cuivre de la même façon décrite plus haut pour la teinture; il faut avoir soin d'éviter l'emploi du fer pour cette opération; les bâtons en bois sont vite brûlés et détériorés par les vaporisages successifs; c'est pourquoi on fait usage de bâtons-tubes en cuivre ou garnis de cuivre. On met 1 k. de coton en deux mateaux séparés de 500 gr. chacun sur chaque bâton.

Lorsque les bâtons sont garnis, on les dispose sur le chariot mobile (cadre en fer cornière ou à double T), de la même façon que sur les barques de teinture, en ayant soin de les espacer plus fortement, de 8 à 10 c. c. d'axe en axe, pour que l'action de la vapeur pénètre bien dans toute la masse. Il faut éviter de faire toucher les cotons aux fers du chariot mobile : ce serait autant de taches violettes aux parties touchées pendant le vaporisage. Les cotons une fois disposés avec soin, on recouvre le tout avec une toile bien propre, pour empêcher que la condensation de la vapeur sur le ciel de la chaudière à vaporiser ne vienne, en retombant en gouttelettes sur les cotons, faire des taches *violettes de fer-alizarine* sur ceux-ci.

A cet effet, la plupart des cuves à vaporiser forment double enveloppe à la partie supérieure pour éviter justement cet inconvénient. On commence donc par chauffer cette double enveloppe par un courant de vapeur spécial; on porte l'intérieur à 3 ou 4 k. de pression; de cette façon, le ciel de l'autoclave étant surchauffé, il n'y a plus à craindre la condensation, ni l'inconvénient cité plus haut. Néanmoins il est toujours bon, pour des raisons de propreté, de recouvrir les cotons avec une toile appropriée à ce but, avant de les entrer dans l'autoclave.

Quoi qu'il en soit, les cotons ainsi disposés, on entre le chariot mobile dans la cuve à vaporiser, on ferme le couvercle autoclave, et on introduit la vapeur pour chauffer le ciel à 3 ou 4 k. de pression. Il faut environ cinq minutes; un manomètre spécial indique la pression de la double enveloppe, lorsque celle-ci est atteinte; on purge l'eau de condensation qu'elle contient, jusqu'à ce qu'il sorte par le purgeur de la vapeur sèche. On peut alors à ce moment fermer cette purge et ouvrir celle de l'autoclave proprement dit; on introduit alors la vapeur dans celui-ci, tout en laissant un filet d'eau condensée s'échapper par le purgeur, et en ouvrant peu à peu le robinet. Après quelque temps on ouvre en grand la vapeur et on monte en pression jusqu'à 2 k. Lorsqu'on s'aperçoit que la vapeur s'échappe par le purgeur, on règle celui-ci jusqu'à ce qu'il

donne simplement un petit filet. On règle l'arrivée de vapeur pour se maintenir à 2 k. de pression. Dans quelques cas il est prudent, pour la sécurité, de munir l'arrivée de vapeur à l'autoclave d'un *détendeur* ou *régulateur de pression*, qui fait l'office de l'ouvrier et supplée au réglage à la main. On peut éviter dans ces conditions les accidents qui pourraient survenir par défaut de surveillance, et c'est une sécurité de plus.

L'opération du vaporisage dure de 1 h. 1/2 à 2 h. en général. Après ce temps, on ferme l'arrivée de vapeur et on ouvre l'échappement pour vider l'appareil. On vide également la double enveloppe du ciel et on ouvre le couvercle. On sort le chariot. La nuance des cotons est développée.

Ces considérations générales sur la manutention des cotons sont très importantes dans la teinture du rouge, car elles concourent aussi bien à la réussite que les préparations des bains d'huilage, de mordançage, de teinture, etc. Nous ne nous étendrons pas plus loin sur cette question qui, nécessairement, offre plus d'efficacité lorsqu'on est aux prises avec la pratique et la production, l'ingéniosité du manipulateur intervenant d'une façon plus utile en action.

Mais, dans le chapitre traitant des procédés de teinture, nous signalerons, chaque fois que nous en aurons l'occasion, les points importants à observer pour mener à bien les opérations.

Ils auront leur place directe à côté de la description de la marche à suivre.

(*A suivre.*)

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES (1)

Par M. Albin HALLER.

(4e article.)

ÉTATS-UNIS

Nous avons vu, dans le chapitre consacré à la Grande-Bretagne, la rapidité avec laquelle l'industrie et le commerce des États-Unis se sont développés durant le dernier quart de siècle. De l'aveu même des Anglais (discours de M. Levinstein), les États-Unis occuperaient le premier rang comme nation commerciale (2).

Si nous considérons en particulier les matières qui figurent dans les statistiques américaines sous la rubrique : Produits chimiques, drogues, couleurs et médicaments, nous constatons que les transactions internationales qui se font sur ces produits se chiffrent par les sommes suivantes :

ANNÉES.	IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS.
	fr.	fr.
1898.....	221 206 460	48 663 670
1899.....	242 286 505	59 749 170
1900.....	272 059 520	68 827 950
1901.....	282 862 440	71 272 630

Ce tableau montre qu'il y a progression notable dans les importations comme dans les exportations.

Si maintenant nous jetons les yeux sur les articles qui font l'objet de ces transactions, nous nous rendons compte que dans les importations, outre certaines matières premières qu'on ne trouve pas ou peu sur le sol américain, comme les sels de potasse, les nitrates de soude et de potasse, des minerais d'étain, des gommes-résines, du caoutchouc, etc., figurent surtout des produits fabriqués.

Parmi ces derniers, on remarque que ceux qui appartiennent à la grande industrie chimique sont de moins en moins demandés.

Il en va différemment des produits plus fins, composés organiques, alcaloïdes, parfums, matières colorantes artificielles, en un mot de tous ceux dont la préparation ne peut être confiée qu'à des usines possédant un personnel scientifique.

Quant aux exportations, elles portent sur des matières premières dont le sol des États-Unis abonde, naphte et dérivés, ou bien sur des produits dont l'extraction ou la préparation ne présente pas de grandes difficultés et n'exige pas beaucoup de science. Il en est ainsi de l'alcool méthylique, de l'acétate de chaux, produits de la distillation du bois, des essences de térébenthine, de l'amidon, du glucose ; des huiles de coton et autres corps gras d'origine végétale, du sulfate de cuivre, de l'oxyde de zinc, etc.

Au point de vue de la production chimique proprement dite, les Américains sont donc toujours dans la période d'organisation, et c'est à l'industrie des gros produits qu'ils s'attaquent d'abord.

Nous relatons plus loin les progrès considérables qu'ils ont fait au point de vue de la fabrication de la soude. D'autre part, grâce à leurs puissantes chutes d'eau qu'ils ont réussi à capter, ils ont entrepris la préparation d'un certain nombre de produits comme l'aluminium, les chlorates, le carbure de calcium, etc., qui

(1) Voy. la bibliographie, p. 319, t. 7.

(2) D'après les exportations que nous avons mentionnées, il ne semble pas que celles des États-Unis dépassent, en 1901, celles du Royaume-Uni.

permettent de couvrir leur consommation intérieure. Pour le moment, l'Europe n'a pas à redouter que ses marchés soient envahis par ces produits, leur prix de revient étant trop élevé par suite des frais de premier établissement des usines. Par contre, les droits considérables dont sont frappés beaucoup de produits à l'entrée des États-Unis protègent l'industrie nationale et favorisent son extension, de telle sorte qu'une fois les usines amorties et les frais généraux diminués, il est fort à craindre que le danger d'une invasion américaine sur le terrain de la production chimique ne se fasse aussi sentir en Europe.

Quant à l'enseignement supérieur, on sait les efforts constants que font les Américains pour l'organiser à leur guise.

Ils n'ont, en effet, pas attendu que les pouvoirs publics des différents États voulussent bien voter les fonds nécessaires à la création d'universités et d'écoles techniques. Sur tout le territoire, d'Ithaca à la Nouvelle-Orléans, et de New-York à San-Francisco, l'initiative privée a élevé de véritables monuments à la science.

Profondément attachés à leur sol, fiers de leur indépendance, mais se rendant, dans une certaine mesure, compte de la supériorité intellectuelle de l'ancien monde, en possession de richesses incalculables, et pénétrés de l'ardent désir de faire des États-Unis le pays, au sens moral et intellectuel, *le plus grand de la terre*, les Américains font assaut de générosité pour la création d'œuvres utiles et philanthropiques.

C'est par millions de dollars qu'on énumère les dons faits par des particuliers aux universités existantes. Ce sont des millions de dollars qu'on offre pour en créer d'autres. Témoin les universités de Palo-Alto et de Berkley en Californie, de Chicago dans l'Illinois, etc., qui toutes doivent leur fondation à la générosité des milliardaires américains. Depuis 1888, le richissime John Rockefeller n'a pas donné moins de 41 millions de francs pour la construction des différents instituts de l'Université de Chicago, plus 5 millions, dont les intérêts seuls peuvent être employés. Cette Université, qui paraît à l'heure actuelle être une des mieux dotées, a, en outre, reçu de Mlle Culver 1 million pour la création d'un laboratoire de biologie; 750000 francs de M. Kent, pour l'érection d'un institut chimique; 1 250000 francs de M. Ryerson, pour la construction d'un laboratoire de physique.

Les universités, ainsi créées, jouissent d'une autonomie plus grande que celles d'Allemagne, et certaines d'entre elles, de crainte d'être entravées dans leur liberté, hésitent même à accepter les dons de l'État.

La plupart se suffisent d'ailleurs à elles-mêmes, et, dans le nombre, il s'en trouve dont les revenus annuels se chiffrent à près de 5 millions de francs.

Beaucoup de ces universités répondent, *au point de vue de leurs installations*, à la conception idéale qu'on peut se faire d'une organisation ayant pour but de donner l'instruction supérieure à la jeunesse.

Tout d'abord, la plupart d'entre elles sont situées loin des centres populeux et bruyants, ou tout au moins dans un faubourg éloigné de la cité dont elles font partie; quelques-unes même ont été construites en rase campagne.

La célèbre Université de Harvard, à Cambridge, est à quelques kilomètres de Boston; celle de Cornell se trouve sur une hauteur qui domine la coquette petite ville d'Ithaca, sur les bords du lac Cayuga; celle de Michigan, l'une des plus populeuses des États-Unis, est à proximité du bourg d'Ann-Arbor, dont la population ne dépassait pas 10 000 âmes en 1893; celle de Chicago est près du fameux Jackson Park, aux portes de la ville. En Californie, l'Université de Berkley est située dans un très beau parc, aux arbres séculaires, adossé aux flancs d'une montagne, et est séparé de la capitale par la magnifique baie de San-Francisco, tandis que celle de Palo-Alto est en rase campagne, à une heure de chemin de fer de San-Francisco. Il en est de même des universités du Colorado, du Minnesota, des universités catholiques de Washington, de Notre-Dame, près de South-Bend, dans l'Indiana, etc.

Les avantages attachés à ce système d'isolement des universités sont nombreux, tant au point de vue de l'installation des différents instituts et laboratoires, auxquels on peut donner toute l'ampleur voulue, qu'à celui du recueillement nécessaire aux études. Situées dans leur *campus*, dont l'étendue atteint souvent plusieurs centaines d'hectares, ces universités possèdent d'ailleurs, outre les divers laboratoires, musées et ateliers nécessaires à l'instruction, tous les jeux, toutes les distractions que réclame le genre d'éducation qui convient à la jeunesse américaine.

Quant à l'enseignement proprement dit, dans beaucoup de ces établissements, sa forme définitive n'est pas encore trouvée; les méthodes qu'il faut adapter à cet esprit particulier qu'est l'esprit américain n'ont pas encore acquis cette sorte de fixité qu'on trouve dans les hautes écoles d'Europe.

Chaque État, chaque ville, chaque donateur a ses idées propres sur le rôle et le but de l'enseignement, et cherche à les faire prévaloir. Il en résulte que, loin d'avoir un type unique, on a au contraire une très grande variété de systèmes d'instruction.

Homme d'action et d'initiative avant tout, ne voyant dans la science qu'un moyen d'arriver plus ou moins rapidement à la fortune, l'Américain ne la cultive point, cette science, pour elle-même, mais uniquement pour en assimiler la dose jugée indispensable au succès de la carrière qu'il a l'intention d'embrasser.

Nous ne saurions d'ailleurs mieux faire que de citer à ce sujet l'opinion du professeur S. A.

Schneider, de Chicago. Dans une lettre adressée à la *Chemiker Zeitung*, l'auteur s'exprime ainsi sur la situation de l'enseignement chimique aux États-Unis :

« Rien n'est plus inégal que les connaissances de l'étudiant américain quand il arrive à l'Université. Elles correspondent à celles que possèdent les élèves de seconde, voire même de troisième, des gymnases allemands ; elles sont en outre extrêmement variées et comprennent des notions de physiologie, de médecine et d'astronomie. Sous le rapport de la multiplicité des connaissances, l'étudiant allemand, au bout de son second semestre d'Université, n'est qu'un enfant comparativement à son collègue américain. Mais il en est tout autrement quand il s'agit d'avoir de la réflexion et des idées personnelles...

« Cela tient aux méthodes d'éducation. L'Américain ne se rend point compte, comme le fait tout Allemand cultivé, que le but de l'enseignement secondaire n'est point de conquérir beaucoup de connaissances, mais de former et d'ouvrir l'esprit.

« Tout aussi varié que les connaissances générales est l'âge des étudiants américains. Dans les laboratoires de chimie, il n'est pas rare de rencontrer, à côté de jeunes gens imberbes, des hommes grisonnants s'exerçant aux épreuves de l'analyse quantitative. Ce contingent de vieux étudiants se recrute souvent parmi les instituteurs des petites localités, qui croient acquérir une certaine auréole (nimbus) en faisant un court séjour dans une Université. Le but qu'ils poursuivent n'est pas d'aller au fond des choses, mais uniquement de conquérir un des nombreux titres dont l'Amérique est si prodigue.

« On ne trouve une réelle homogénéité parmi la jeunesse studieuse que dans son application ; l'étudiant des États-Unis est extrêmement travailleur. Il envisage l'étude comme une affaire, « business ». La première question qu'il pose au maître chargé de son instruction est la suivante : « Combien de temps me faut-il pour arriver au bout de mes études ? »

« Dans ce pays, une certaine dose d'instruction est considérée par la jeunesse comme un capital, devant rapporter de gros intérêts et conduire le plus rapidement à la fortune, quel que soit le chemin par lequel on doit arriver à ce but. C'est là l'idée qu'on se fait du capital savoir. Il est facile de comprendre qu'avec une conception pareille, il n'est pas possible de former des chercheurs, des maîtres ou des techniciens de quelque envergure.

« Ajoutons que la majorité des étudiants américains est sans fortune. La plupart des familles aisées ne poussent pas leurs enfants vers l'étude, ou, quand cela arrive, elles se bornent à leur faire donner une instruction générale dans un de ces nombreux « collèges » qui existent aux États-Unis. Seul le pauvre diable se consacre d'ordinaire à des études spéciales. C'est un très grand honneur aux États-Unis que de pouvoir se poser comme un « self made man ».

M. Schneider se demande encore comment peuvent prospérer des études qui exigent beaucoup de temps et d'argent, comme celles de chimie, quand on est obligé, pour gagner sa vie, de se livrer aux travaux manuels pendant une partie de la journée, ou bien qu'on est forcé, ce qui se voit souvent, de passer ses vacances comme garçon ou maître d'hôtel ?

« Comme il faut s'y attendre, les professeurs sont au niveau des élèves. Il y aurait plusieurs causes à cela, parmi lesquelles l'absence de tout contrôle de l'État. La nomination des professeurs dépend uniquement du président de l'Université, lequel, dans la plupart des cas, se trouve être ou un pasteur, ou un prêtre, commensal ou confesseur du millionnaire qui a fondé ou doté l'Université et auquel les Américains attribuent des connaissances sur tout... »

Ce tableau, tout poussé au noir qu'il est par un homme qui, sans doute d'origine allemande, a rencontré quelques difficultés sur son chemin, renferme cependant certaines vérités.

Nous ne saurions néanmoins trouver à redire dans le fait que les instituteurs viennent, de temps à autre, comme c'est un usage courant aux États-Unis, renouveler contact avec les universités. D'autre part, il nous semble que l'effort que font et l'abnégation que montrent les déshérités de la fortune sont tout à leur honneur, et, s'ils ne peuvent devenir des hommes de science complets, des initiateurs, il faut en attribuer la faute au milieu ambiant et au système d'éducation. Les États-Unis ne doivent-ils pas leurs principales découvertes et leur prospérité industrielle ou commerciale aux « self made men » ?

D'ailleurs, si l'esprit de beaucoup d'universités est réellement celui dépeint par M. Schneider, il serait injuste de ne pas reconnaître que des établissements comme ceux de Harvard, de Cornell, de Hopkin, de Yeale, de Chicago, etc., ont amplement apporté leur contribution dans la somme des découvertes qui ont caractérisé la fin du siècle dernier. Qu'on ne puisse pas faire mieux avec les ressources colossales dont disposent les universités, c'est là un autre côté du problème, mais à chaque pays sa mesure et à chaque chose son temps. En fait d'enseignement supérieur, les États-Unis n'en sont qu'à leur début, car, ce qui leur fait défaut, c'est avant tout une bonne organisation de l'enseignement secondaire. Pour celui-ci, ils sont encore dans la période des tâtonnements.

RUSSIE

La vive impulsion donnée durant ces dernières années à l'ensemble de l'industrie en Russie s'est traduite en 1900 par une exposition digne en tous points du grand empire qui est aux confins de l'Europe. Certains compartiments, et en parti-

culier ceux qui relèvent plus ou moins de la chimie, ont spécialement attiré l'attention des connaisseurs. Les classes des tissus, surtout des tissus teints et imprimés, se recommandaient par l'heureux choix des dessins, leur beau coloris et le fini de leur exécution.

L'exposition des produits chimiques, bien que n'ayant pas l'ampleur de celles de quelques autres nations du continent, témoignait cependant, par la variété, le choix et parfois la rareté des produits qui y figuraient, de l'existence de maisons de premier ordre et dont l'organisation scientifique, commerciale et industrielle n'avait rien à envier aux établissements les mieux réputés.

La grande industrie chimique, l'industrie des extraits tinctoriaux, celle des pétroles et des produits pyrogénés, la stéarinerie, la savonnerie, l'industrie des colles et gélatines étaient représentées par des maisons qui allient à la puissance une conception judicieuse de la conduite de leur fabrication et de leur service commercial. Les produits pharmaceutiques, les couleurs minérales et organiques, les huiles essentielles ont également été remarqués, mais on se rendait compte que leur préparation, tout en étant soignée, ne se fait pas sur une échelle aussi étendue que celle des autres produits que nous avons mentionnés. Ce serait une erreur de croire que toutes ces industries sont encore dans l'enfance, et qu'à l'instar de ce qui se passe dans les pays récemment ouverts à l'activité industrielle, on y procède par tâtonnements ou qu'on se borne à écrémer les richesses du pays, à en tirer les portions les plus accessibles, et à laisser aux successeurs le soin de traiter les restes suivant des méthodes saines et rationnelles.

Eu égard à l'essor considérable qu'elle a pris de 1887 à 1897, et aux résultats obtenus, on a, au contraire, l'impression que cette industrie est une de celles qui ont le mieux su profiter des progrès accomplis et que, dès ses débuts, elle a fait appel à la science, sans laquelle les succès ne peuvent être qu'éphémères.

Le développement graduel de l'ensemble de l'industrie de la Russie, pendant la période décennale 1887-1897, peut être traduit par les chiffres suivants :

ANNÉES.	NOMBRE des établissements.	VALEUR des produits fabriqués en millions de roubles.	NOMBRE d'ouvriers comptés par mille.
1887.....	30 888	1 334,5	1 318
1890.....	33 254	1 502,6	1 424
1893.....	30 333 (1)	1 734,9	1 582,9
1896.....	35 827	2 590,9	1 818,4
1897.....	39 029	2 839,1	2 098,2

(1) La diminution constatée dans le nombre d'établissements de 1893 n'est qu'apparente. Elle tient à ce que dans ce nombre ne figurent plus les petits moulins à céréales qui sont très répandus en Russie.

Il ressort de ces chiffres que le nombre des établissements industriels a augmenté de 26,3 % pendant ces dix ans, tandis que la valeur des marchandises fabriquées s'est accrue de 112,8 %, et que le nombre des ouvriers n'a augmenté que de 59,2 %.

Si maintenant nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur l'industrie chimique proprement dite, et les différentes branches de l'industrie qui ont des rapports plus ou moins étroits avec l'industrie chimique, nous arrivons pour la même période décennale aux résultats suivants :

APERÇU GÉNÉRAL DU DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ET DES INDUSTRIES CONNEXES EN RUSSIE DE 1887 A 1897.

GROUPES D'INDUSTRIE.	1887.	1890.	1893.	1896.	1897.
Nombre des établissements.					
Industrie chimique proprement dite.....	558	748	683	736	769
Papeteries.....	242	274	343	481	532
Industrie céramique.....	2380	2380	2041	2736	3413
Métallurgie et industrie minière.....	2656	2935	3482	3205	3412
Valeur des produits par 1 000 roubles.					
Industrie chimique proprement dite.....	21509	29750	39560	57139	59555
Papeteries.....	21030	23805	27 29	45386	45490
Industrie céramique.....	28965	32543	34472	70046	82590
Métallurgie et industrie minière.....	156012	202894	249168	399170	393749
Nombre d'ouvriers.					
Industrie chimique proprement dite.....	21434	27791	28832	36402	35320
Papeteries.....	19491	27389	33803	35328	46190
Industrie céramique.....	67346	72361	75474	90551	143291
Métallurgie et industrie minière.....	390915	426635	461455	489038	544333

La valeur totale des produits chimiques proprement dits, fabriqués pendant l'année 1897, s'élève à 59 555 000 roubles, c'est-à-dire à 2 % de la production de toutes les industries réunies.

Le nombre des établissements, qui est de 769 pour la même année, représente d'autre part 2 % de l'ensemble des établissements qui fonctionnent en Russie.

Quant au chiffre de 35 320 ouvriers employés dans l'industrie chimique, il comprend environ 1,7 % de la quantité totale occupée par toutes les industries réunies (1).

L'industrie de l'immense empire, considérée dans toute son étendue, n'a sans doute pu prendre ce développement rapide, pour ainsi dire subit, que parce que les conditions économiques du pays s'y prêtent et qu'il dispose de richesses minières et forestières considérables. Mais, en ce qui concerne l'industrie chimique, le facteur principal de sa prospérité est sans contredit l'intervention constante des chimistes et des techniciens nourris de science et élevés à l'école du savoir. Les exemples montrés par quelques-unes des maisons qui ont participé à l'Exposition de 1900 le prouvent d'ailleurs surabondamment. Les travaux de recherches que l'une d'elles, en particulier, a suscités en stéarinerie, les problèmes que ses chimistes ont soulevés et en partie résolus, les nombreuses et persévérantes études auxquelles d'autres techniciens se sont livrés sur les multiples du naphte, dénotent chez l'industriel russe autant de clairvoyance que de perspicacité.

Le gouvernement impérial, les États provinciaux, les villes et aussi l'initiative privée rivalisent d'ailleurs de zèle pour créer des écoles techniques et doter celles qui existent, ainsi que les universités, d'instituts et de laboratoires de chimie.

Il y a dix ans environ, on inaugurait à Charkoff, qui possédait déjà une université florissante, une école technique qui n'a pas sa pareille en France. Outre l'enseignement de la mécanique, on y pratique celui de la chimie en vue de la formation de chimistes industriels. Sont annexées à cette école de véritables petites usines, où l'étudiant peut assister à la fabrication de l'alcool, des boissons fermentées, du sucre, de la céramique, des ciments, etc., aux opérations de teinture et d'impression. Une usine à gaz modèle permet de suivre toutes les phases de la fabrication du gaz d'éclairage et de l'utilisation des sous-produits (2). Quelques années après, l'Université de Saint-Pétersbourg était dotée de laboratoires grandioses où rien n'a été négligé pour donner l'instruction théorique et pratique à 230 élèves à la fois. Laboratoire de chimie organique, d'analyse qualitative et quantitative, de technologie, laboratoires de recherches, laboratoires spéciaux pour les professeurs et pour les déterminations physico-chimiques, atelier de mécanique, bibliothèque, logements du directeur, des assistants et des hommes de service, tout a été prévu dans ce vaste établissement, qui a deux étages et qui ne compte pas moins de 95 mètres de longueur sur 20 de largeur en moyenne. L'État n'a pas dépensé moins de 900 000 francs pour la construction d'un institut technique à Wilna, avec une subvention annuelle de 62 400 francs.

La même année, on a consacré 400 000 roubles (1 040 000 francs) pour la création d'un nouvel institut chimique à Riga.

L'année suivante, ce sont des industriels des districts de Sosnowitz et Lodz qui ont pris la résolution d'abandonner pendant quelque temps 5 % de leurs bénéfices bruts, pour contribuer à l'érection d'un polytechnicum à Varsovie. Cette nouvelle forme de participation au haut enseignement est des plus intéressante et témoigne, de la part de ceux qui l'ont conçue, d'une solidarité digne d'être signalée et d'être louée.

Ainsi l'on voit que, par tout l'empire, on est également préoccupé de faciliter l'étude de la chimie dans la voie où elle peut être profitable à la haute culture et à l'industrie. L'enseignement qui se donne dans les universités et dans les écoles techniques est d'ailleurs suivi avec ardeur par une jeunesse nombreuse et éprise de savoir. Instituts et laboratoires sont de véritables foyers de labeurs où maîtres et élèves collaborent dans un but commun. Les découvertes et les travaux pleins d'originalité qui en émanent prouvent que la recherche scientifique et désintéressée y est particulièrement en honneur.

Il nous semble en effet que, chez le Slave, ce qui domine, ce n'est plus cette hâte d'apprendre pour se constituer un capital dont on tirera rapidement un gros intérêt, cet utilitarisme étroit si caractéristique à l'Anglo-Saxon, mais le désir de conquérir le savoir réel, le savoir juger, le savoir resoudre. Celui-ci seul est réellement profitable et susceptible de préparer efficacement les peuples pour ces luttes pacifiques sur le terrain industriel et dans le domaine agricole.

(*A suivre.*)

(1) *Chemische Industrie*, t. 24 (1901), p. 211.

(2) L'Etat a consacré 4 millions de francs à la construction de cette école.

NOUVELLES COULEURS

Toiles pour reliures.

(*Éch. nos 1 à 4.*)

Nous devons ces échantillons à l'obligeance de MM. Esnault-Pelterie, Barbet-Manin et Cie, les grands négociants bien connus en doublures et en toiles pour reliures, qui est une de leurs spécialités.

Ces messieurs ont mis le plus grand empressement à satisfaire notre désir de mettre, sous les yeux de nos lecteurs, des toiles pour reliures de fabrication française; nous les en remercions sincèrement.

Azo Rouge a l'acide B (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 5.*)

Ce colorant acide pour laine se dissout très facilement et se teint avec addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude. On obtient un rouge plein avec 2 % de matière colorante du poids de la laine.

Les fils de coton et de soie artificielle restent intacts; la soie est très peu teinte, surtout en bain faiblement acide, et un lavage ramène presque complètement le blanc. La solidité au frottement, à l'alcali et à la lumière serait bonne ; la solidité au lavage est médiocre, ainsi que celle au soufre. Le repassage ne donne un léger changement de nuance que s'il est énergique. La solidité au carbonisage est parfaite. Enfin, ce colorant se laisse ronger en blanc au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

Violet a l'acide BW (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 6.*)

Ce colorant se teint avec 20 % sulfate de soude cristallisé et 2 % acide sulfurique ; on obtient, avec 2 % du produit, un beau violet moyen, d'une nuance plus rouge que l'ancienne marque 4B extra. Le colorant est très soluble et ne donne pas de précipité goudronneux en bain acide ; il convient pour l'impression de la laine, de la soie, de la mi-soie et pour la laine peignée.

La laine teinte avec ce violet se laisse ronger en blanc à la poudre de zinc, mais non au sel d'étain. Aussi ce colorant peut-il servir à faire des enlevages violets sur les couleurs que ronge le sel d'étain.

Bleu neutres R et 3R (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. nos 7 et 8.*)

Ces colorants teignent la laine aussi bien en bain acide qu'en bain salin, ce qui permet leur emploi dans la teinture de la laine, associés à d'autres colorants acides, de même que dans la teinture de la mi-laine et de la laine renaissance, en combinaison avec les couleurs dianiles de la même maison.

La teinture sur laine se fait avec 2 % de colorant, en présence de sulfate de soude (10 %) et d'acide sulfurique (2 %) ou de bisulfate de soude au bouillon pendant 3/4 d'heure. On ajoute alors 2 % d'acide et fait bouillir encore 1/2 heure. Pour la teinture de la laine renaissance, on remplace avantageusement le sulfate de soude par l'alun de chrome, car la solidité au foulon s'en trouve augmentée. Pour la mi-laine, on teindra avec sulfate de soude et la quantité nécessaire de colorants dianiles.

Les effets de fils de cotons se colorent un peu ; la soie se teint à la même hauteur que la laine. Le bleu neutre R ne change pas à la lumière artificielle ; la marque 3R vire un peu au rouge. Les deux colorants résistent à l'action du bichromate de potasse et peuvent être employés avec les colorants qui se développent au chrome.

Ces colorants sont solides au soufre ; la solidité aux autres agents : lumière, alcalis, foulon, etc., est à peu près celle des violets à l'acide.

Marron immédiat B conc. (*Cassella et Manlyon.*).

(*Éch. n° 9.*)

Ce colorant soufré se teint comme ceux de sa classe, avec addition de sulfure de sodium, d'habitude en bain bouillant. Pour obtenir des nuances plus rougeâtres, on teindra seulement entre 60° et 70°, ou bien on ajoutera au bain de teinture la moitié du poids du colorant en colle forte.

Solidité au lavage, à la lumière et au bouillon acide très bonne; au soufre et au fer chaud, bonne.

Brun thiogène S (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 10.*)

Ce colorant soufré complète la série des bruns thiogène GC, CR et G2R (*R. G. M. C.*, 1903, p. 272), avec lesquels on peut l'associer. La teinture ne demande aucune précaution spéciale : les filés teints au-dessus de la surface du bain sont d'une égalité parfaite et les lisières des pièces teintes au jigger sont tout à fait unies. Un traitement ultérieur aux sels métalliques n'est pas indispensable, mais fonce la nuance et augmente la solidité à la lumière et au bouillon alcalin.

Pour un brun foncé, on emploiera pour 100 k. de marchandise :

Brun thiogène S	8 k.
Sulfure de sodium crist	4 —
Sel de soude	4 —
Sel marin	30 —

La solidité au lavage, au foulon, aux bouillons acide et alcalin est très bonne ; la solidité au chlore est médiocre.

Noirs thiogène NB et T (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

Ces deux noirs se rattachent, par leurs propriétés tinctoriales, au noir thiogène NA (*R. G. M. C.*, 1903, p. 133); ils s'en distinguent par leur nuance. Le noir NB donne des noirs bleu vif et peut être employé avec des colorants bleus pour obtenir du bleu foncé. La marque T possède une nuance noir-noir intense. Ces noirs se teignent comme le noir thiogène NA.

Noir éclipse H (*Geigy*).

(*Éch. n° 11.*)

Ce noir a les mêmes qualités de solidité à la lumière, aux acides et au fer chaud que les noirs éclipse B et N (*R. G. M. C.*, 1900, p. 219). Sur 50 k. de coton en écheveaux, on emploiera :

800 à 1000 lit. eau.
2,4 à 3 k. soude Solvay.
5 à 6 k. noir éclipse H.
10 à 12 k. sulfure de sodium crist.
32 à 40 k. sel de cuisine.

Teindre 1 heure près de l'ébullition, puis tordre ou presser et laver fortement.

Bleus thiogène foncés B et BT (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 12*).

Ces colorants sont dissous avec le sulfure de sodium dans l'eau bouillante, et la dissolution est versée dans la cuve de teinture, montée avec du sel de soude et de la soude caustique: on ajoute enfin le sel marin ou le sulfate de soude. La teinture se fait jusqu'au bouillon, en 1 heure environ. La marchandise est alors exprimée, tordue ou essorée, et le bleu est développé en la laissant quelques heures en barque, ou en vaporisant 1/2 heure, avec accès d'air. La nuance passe du gris bleu au bleu foncé. On rince ensuite à fond, d'abord avec de l'eau à 70°.

Le coton en bourre est teint sur appareils ou dans des cuves en bois ou en fer; les filés se teignent à la barque, complètement immergés; mais, en lissant souvent, on peut aussi teindre au-dessus de la surface du bain. La teinture en pièces se fait soit à la continue sur cuves à roulettes avec un ou deux passages de 4 à 10 minutes et expression au foulard, soit au jigger, muni d'un dispositif pour exprimer également les pièces.

La solidité au lavage, au foulon, à la lumière, au bouillon alcalin et à l'encollage serait excellente: comme toujours, pour les colorants soufrés, la solidité au chlore est très faible.

Cyananthrol BGA (*Badische*).

Cette nouvelle marque de cyananthrol se distingue des marques précédentes par la façon meilleure dont elle se comporte à la lumière artificielle, ainsi que par une faculté supérieure de bien unir. Ce colorant, très solide à la lumière, est tout indiqué pour la production de nuances mode, possédant une bonne solidité à la lumière.

Base pour noir diphényle I, sur filés de coton (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

La couleur pour chiner le coton se prépare au moyen de deux couleurs mères séparées, qui se conservent quelques jours sans altération, et qu'on ne mélange qu'au moment de l'impression et pour le travail de 6 h. environ.

Couleur A.

30 gr. base pour noir diphényle I.
5 — huile d'aniline CI.
A dissoudre à chaud, dans :
100 c.c. acide acétique 8° B. (50 °/₀).
40 — acide lactique 5 °/₀.
Refroidir et ajouter à :
100 gr. adragante 60 °/₀.
225 c. c. eau froide.
500 gr.

Couleur B.

25 gr. chlorate de soude.
100 — eau.
Dissoudre et ajouter :
15 c.c. chlorure d'aluminium 30° B.
2 — chlorure de cuivre 40°.
358 eau froide.
500 gr.

Au moment de l'emploi, on mélange poids égaux des deux couleurs, et on tamise.

Imprimer sur des filés bien secs. Pour éviter le coulage sur fil mercerisé, il est bon de le préparer, avant l'impression, avec de l'acide acétique dilué et un peu d'amidon, puis de sécher. Après impression, on sèche à la chambre chaude, à 50°-60°, sur un tourniquet. On laisse à l'étendage à 40°-50°, jusqu'à complet développement du noir, soit de 2 à 10 h. Le noir peut aussi être développé par vaporisage, mais il faut éviter de vaporiser de grandes quantités de filés dans une petite cuve; les écheveaux doivent être suspendus aussi peu tassés que possible, et les vapeurs acides formées doivent être évacuées, pour éviter l'altération de la fibre. Les filés destinés à l'article mi-laine, qui auront à supporter une teinture en bain acide, doivent être vaporisés, car le noir développé par vaporisage résiste seul suffisamment au bouillon acide.

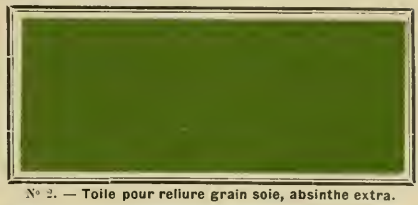
Après développement du noir, on peut se servir des échantillons tels quels. Pourtant, le noir devient plus beau et plus bleu, si on le lave et le savonne légèrement.

Comparé au noir d'aniline, le noir diphényle a le grand avantage de ne verdir ni par la transpiration, ni par les acides, ni par les réducteurs, et de ne pas altérer la fibre, si l'on prend les précautions nécessaires. De plus, ce noir est solide au lavage, au savon, à la soude, à la lumière, au soufre, à l'acide et aux alcalis. Au chlore seul, il résiste un peu moins bien que le noir d'aniline (Voy. *R. G. M. C.*, 1902, p. 321).

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Tome VIII. — N° 85 CARTE D'ÉCHANTILLON N° 1 1er janvier 1904.

N° 1. — **Toile pour reliure chagrin, rouge extra.**



N° 2. — **Toile pour reliure grain soie, absinthe extra.**

N° 3. — **Toile pour reliure chagrin, bleu ordinaire.**

N° 4. — **Toile pour reliure maroquin, vert ordinaire.**

N° 5. — **Azo-rouge à l'acide B.** (2 0/0). [*M.*].

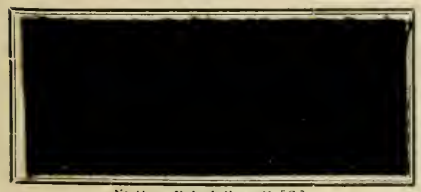
N° 6. — **Violet acide B. W.** (2 0/0). [*By.*].

N° 7. — **Bleu neutre R.** (2 0/0). [*M.*].

N° 8. — **Bleu neutre 3 R.** (2 0/0). [*M.*].

N° 9. — **Marron immédiat B.** conc. (3 0/0). [*C.*].

N° 10. — **Brun thiogène S.** (10 0/0). [*M.*].



N° 11. — **Noir éclipse H.** [*G.*].

N° 12. — **Bleu thiogène foncé B.** [*M.*].

Rouge pour laques C (*F. w. Meister, Lucius & Brüning*).

Ces laques sont préparées avec un nouveau colorant azoïque et les sels de baryum, de plomb ou de calcium, à l'ébullition. La solidité à la lumière est très bonne, quoique inférieure à celle du rouge pour laques P. La solidité à la chaux est absolue et le nouveau colorant a donc une grande importance pour la préparation de couleurs à la chaux pour peinture.

Toutes les industries se servant de laques : imprimerie, lithographie, peinture, papiers peints et colorés, trouveront dans ce nouveau colorant un précieux auxiliaire.

Noir au chrome TB (*Actien-Gesell. Berlin*).

Ce colorant pour laine, de même que les anciennes marques 6B, 4B et T (*R. G. M. C.*, 1903, p. 77), teint en bain acide et, fixé au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, donne des teintures solides à la lumière et au foulon. Le bain se garnit avec 4 à 6 % de colorant, 10 % de sulfate de soude et 3 à 5 % d'acide acétique. On entre la laine vers 65° à 70°, monte en 1/2 heure à l'ébullition, et y reste 1/2 heure. Alors, on ajoute peu à peu 3 à 5 % de bisulfate de soude ou 1 à 2 % d'acide sulfurique en solution très étendue ; on laisse bouillir encore 3/4 d'heure à 1 heure.

Sur bain nouveau, on traite ensuite la laine teinte avec :

1,5 à 2 % bichromate de potasse.
1,5 à 2 % sulfate de cuivre.
3 % acide acétique (ou 1/2 à 1 % acide sulfurique).

On entre à 70°, monte à l'ébullition, y reste 3/4 d'heure et rince.

En diminuant la proportion de bichromate, on diminue la solidité au foulon, mais trop de bichromate ou de sulfate de cuivre fait rougir la nuance. L'acide sulfurique donne aussi un noir rougeâtre, mais particulièrement solide au foulon.

Noir pour coton BG (*Badische*).

Ce colorant direct se teint avec 10 à 20 % de sulfate de soude cristallisé (ou la moitié du même sel calciné), 2 % de soude Solvay ; la teinture se fait en 3/4 d'heure au bouillon ; avec 1,5 % de colorant on obtient un gris, avec 3 % un gris très foncé, avec 5 % un noir et avec 7 % un noir très intense.

Noir d'oxamine RN (*Badische*).

La teinture du coton se fait avec 5 % de colorant, 5 à 20 % de sulfate de soude cristallisé et 1/2 à 2 % de soude Solvay, en 3/4 d'heure au bouillon. On obtient ainsi un gris violacé très foncé. Mais le diazotage et le traitement par un développateur approprié le convertissent en noir.

Les fils sont donc rincés, puis passés dans un bain renfermant :

2,5 % nitrite de soude.
5 — acide sulfurique à 66° B.

On lisse 1/4 d'heure et rince, de préférence avec de l'eau renfermant 1 à 2 % (du poids du coton) d'acide chlorhydrique à 20° B.

Le développement au β-naphtol donne un gros bleu violacé plutôt qu'un noir, mais le développateur d'oxamine M, ou un mélange de ce sel et de β-naphtol, donnent un beau noir, bien plein.

Noir Pluton A extra (*F. Bayer*).

Le noir Pluton A extra est une nouvelle marque de la série des noirs Pluton FR et CR (*R. G. M. C.*, 1900, p. 164, et 1901, p. 172). Il se distingue par son grand rendement et son beau reflet violet. Comme solidité, il se rapproche du noir Pluton F, bien qu'il résiste moins bien que lui aux acides. Il peut s'employer aussi bien pour la teinture de la laine en bourre que pour celle des filés, pièces et tissus mixtes, milaine ou mi-soie.

En impression sur coton, ce colorant se laisse bien ronger en blanc à la poudre de zinc ; par foulardage, il permet d'obtenir des teintes grises unies.

Noirs Thion TB, TR, TG (*Kalle et Cie*).

Ces noirs au soufre fournissent déjà un noir corsé avec 4,5 à 5 % de produit. Ils se teignent indifféremment sous la surface ou au-dessus du bain. La marque TB est bleuâtre, la marque TR plus rougeâtre et la marque TG verdâtre.

Les teintures sont absolument solides au lavage sans traitement subséquent et possèdent une très bonne solidité à la lumière et à l'acide. Comme ces noirs sont des colorants très solubles et unissant bien, ils s'emploient dans la teinture en appareils pour coton en bourre, rubans de cardes, écheveaux, chaînes, canettes, bobines et pièces.

Mélanthérine JH (*Soc. Ind. Chim. Bâle*).

Ce colorant direct donne une belle nuance violet bleu. On teint avec :

2 gr. soude Solvay.
20 — sulfate de soude.
1 lit. eau.

pendant 1 heure au bouillon.

La solidité à l'air, à la lumière, aux alcalis, aux acides et au lavage est donnée comme satisfaisante.

En diazotant et développant avec β-naphtol, toluylène-diamine et résorcine, on obtient respectivement des noirs bleuâtre, rougeâtre et verdâtre, d'une solidité convenable au lavage et à la lumière, qu'on augmente par un passage au bain de sulfate de cuivre à 2 %.

REVUE DES JOURNAUX

MERCERISAGE

TISSUS MERCERISÉS (Réaction des), par M. **H. LANGE** (*Chemiker-Zeitung*, 1903, p. 735).

L'auteur donne les proportions exactes pour composer le réactif, dont M. K. Mayer avait contesté l'efficacité (*B. G. M. C.*, 1903, p. 288). Une solution froide de chlorure de zinc saturée est mélangée avec une solution d'iodure de potassium. On ajoute alors de l'iode en excès, de manière à saturer la solution. Les chiffres indiqués sont : 30 parties chlorure de zinc, 5 iodure de potassium, 1 iode, dans 24 parties d'eau.

Le coton teint est blanchi au chlorure de chaux ou décoloré par réduction. Dans bien des cas, en particulier avec les nuances claires, il est inutile d'enlever la couleur. On trempe dans l'eau un bout de l'échantillon, et l'on plonge un autre bout 3 minutes dans le réactif, puis on lave à fond ; la différence des deux échantillons se constate immédiatement.

On peut aussi composer le réactif ainsi : 5 parties d'iodure de potassium, qu'on dissout dans 12 ou 24 parties d'eau, 1 à 2 parties d'iode et enfin 30 parties de chlorure de zinc, dissous dans 12 parties d'eau.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE HYDROSULFUREUX (Sur l'), par M. **J. MEYER** (*Zeits. für anorgan. Chemie*, 1903, p. 43).

Schutzenberger admettait pour l'acide hydrosulfureux la formule SO^2H^2. M. Bernthsen a établi (*Berl. Ber.*, 1900, p. 261) que la véritable formule de cet acide est SO^2H ou $S^2O^4H^2$. L'auteur cherche à en montrer l'exactitude, en étudiant l'action de la solution ammoniacale de sulfate de cuivre, qui convertit à froid l'hydrosulfite en sulfite et à chaud en sulfate. Si ces oxydations se faisaient successivement, elles devraient, d'après l'hypothèse de Schutzenberger, répondre aux deux équations :

$$SO^2Na^2 + O = SO^3Na^2,$$
$$SO^3Na^2 + O = SO^4Na^2,$$

tandis que la formule de Bernthsen donne lieu aux équations :

$$S^2O^4Na^2 + O + H^2O = 2.SO^3NaH,$$
$$2.SO^2NaH + O^2 = 2.SO^4NaH.$$

Dans le premier cas, les deux phases de la réaction nécessiteraient la même quantité d'oxygène, tandis que dans le second cas la deuxième phase exige le double d'oxygène que la première. L'expérience a montré que c'est bien sous cette dernière forme que se manifeste le phénomène. De plus, l'examen cryoscopique conduit à la formule double $S^2O^4Na^2$.

L'hydrosulfite ne réagit pas sur la solution alcaline de nitrite ; si on l'acidule, on provoque un dégagement de protoxyde d'azote, et s'il reste un excès de nitrite, après la décomposition de l'hydrosulfite, il se dégage du bioxyde d'azote.

La solution cuproammonique, traitée par l'hydrosulfite en léger excès, se colore du jaune à l'orange, avec précipitation de cuivre métallique. L'acide hydrosulfureux libre transforme les solutions très étendues de sulfate de cuivre en hydrosol de cuivre, qui donne une magnifique solution rouge ; la chaleur ou l'addition d'électrolytes en sépare du cuivre. D'autres métaux, tels que l'argent, le mercure, le bismuth, etc., à l'état de sels, donnent des solutions d'hydrosols, plus ou moins stables.

D'après Schutzenberger, si l'on agite une solution d'hydrosulfite en présence d'air, il s'absorbe une quantité d'oxygène double de celle qui correspond à la formation d'un sulfite. Il y a là une erreur ; car, si la quantité d'oxygène absorbée est supérieure à celle que nécessite la production de sulfite, elle n'est pas égale au double de cette quantité. Il se forme en effet à la fois du sulfite et du sulfate, d'après l'équation :

$$S^2O^4H^2 + O^2 + H^2O = SO^3H^2 + SO^4H^2.$$

Les solutions d'hydrosulfite se décomposent peu à peu, lentement à froid, plus rapidement à chaud, en l'absence de l'air. Leur pouvoir d'absorption pour l'oxygène varie en raison inverse de la décomposition. Celle-ci, pour les solutions étendues et à la température ordinaire, est à peine sensible, mais devient très nette à 40°-50° et totale, en peu de temps, à l'ébullition. La réaction correspond à l'équation :

$$2.S^2O^4Na^2 + H^2O = S^2O^2Na^2 + 2.SO^3NaH.$$

M. H. Moissan a montré antérieurement l'exactitude de la formule assignée par M. Bernthsen à l'acide hydrosulfureux, dans un travail sur la réaction qui se passe entre l'anhydride sulfureux et les hydrures alcalins et alcalino-terreux (Bull. Soc. Chim. Paris, 1903, p. 10).

A la température ordinaire et dans certaines conditions de pression, cette réaction donne lieu à la production d'hydrosulfites. Cette synthèse se produit avec départ d'hydrogène et d'après l'égalité suivante :

$$2.KH + 2.SO^2 = S^2O^4K^2 + H^2.$$

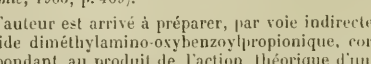
Le volume d'hydrogène dégagé, exactement mesuré, est en effet égal à la moitié du volume d'acide sulfureux absorbé.

R.

MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS SUCCINÉIQUES, dérivés d'un acide alkylamino-oxy-benzoylpropionique, par M. **A. WEINSCHENK** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 409).

L'auteur est arrivé à préparer, par voie indirecte, l'acide diméthylamino-oxybenzoylpropionique, correspondant au produit de l'action théorique d'une molécule d'anhydride succinique sur une molécule de diméthyl-*m*.-aminophénol.



Pour cela il a commencé par faire réagir la succinimide sur le diméthyl-*m*.-aminophénol, en présence d'acide borique vers 150°-175° : la présence d'acide borique est absolument nécessaire. Le corps qui se forme est l'amide de l'acide diméthylamino-oxybenzoyl-propionique, avec un rendement de 60 à 70 % du rendement théorique.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, extraordi-

nairement peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans les acides minéraux et l'acide acétique. L'amide ne semble pas se dissoudre mieux dans le carbonate de soude que dans l'eau, mais se dissout facilement dans la soude caustique. L'ébullition de cette dernière solution détermine la saponification complète de l'amide et la formation, avec départ d'ammoniaque, du sel de sodium de l'acide diméthylamino-oxybenzoylpropionique. On dissout ce sel dans un acide minéral à froid, en évitant un excès d'acide : l'addition d'acétate de soude précipite l'acide libre à l'état de cristaux grisâtres. A peine soluble dans l'eau froide, cet acide l'est difficilement dans l'eau bouillante. L'acide acétique étendu le dissout difficilement; l'acide chlorhydrique, plus aisément. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans le carbonate de soude.

Combiné avec le *m*.-aminophénol ou les diméthyle, diéthyle et phényle-*m*.-aminophénols, ce corps donne des matières colorantes, succinéides mixtes, ou rhodamines de l'acide succinique.

La condensation avec des phénols polyvalents donne naissance à une série de nouveaux colorants, qu'il faut considérer comme des rhodols de l'acide succinique. On chauffera par exemple un mélange de l'acide en question avec de la *résorcine* et de l'acide sulfurique à 96 %, vers 150°-160°, pendant deux heures et demie.

On obtient une masse verte à éclat métallique, qu'on fait bouillir avec de l'eau. Le colorant est passablement soluble dans les acides chlorhydrique et sulforique à chaud ; les sels acides se déposent par refroidissement à l'état de cristaux. Dans l'acide sulfurique concentré, le rhodol se dissout en brun jaune, avec une fluorescence verte. La solution rouge dans les alcalis, les carbonates alcalins et l'ammoniaque, possède une magnifique fluorescence vert jaune. Le colorant est détruit par le brome, en milieu acide ou alcalin.

Sur soie ou sur coton mordancé en tannin, il donne de belles nuances allant du rouge chair au rouge jaunâtre. Il montre quelque affinité pour les mordants métalliques, mais la solidité au savon est faible. L'éther qu'on dérive du rhodol par l'action d'acide sulfurique et d'alcool fort ne présente pas d'avantages sur lui.

Si, au lieu de résorcine, on emploie le *pyrogallol* dans les mêmes conditions, on obtient une autre matière colorante, qui se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré. Le carbonate de soude et l'ammoniaque donnent une belle coloration rouge violet, que détruit la soude caustique.

Ce colorant teint les mordants métalliques du violet au violet noir ; le meilleur mordant est celui de chrome.

D'après l'auteur lui-même, ces colorants n'ont pas d'intérêt pratique.

R.

AZOBENZÈNE TRIMÉTHYLAMMONIUM HYDROXYDE (L') comme colorant, par M. **D. VORLÄNDER** (*Zeits. für angew. Chemie*, 1903, p. 840).

Étant donné que les colorants dits basiques ne renferment que des bases très faibles, il était intéressant de voir comment se comporterait ce corps, dont les propriétés basiques sont comparables à celles de la soude et de la potasse, et dont la formule est :

$$C^6H^5 - \overset{(1)}{N} = N - C^6H^4 - \overset{(4)}{N}(CH^3)^3.OH.$$

Les sels de cette base ne teignent ni la soie, ni la laine, en solution aqueuse, que celle-ci soit acide ou neutre, froide ou chaude. La base à l'état libre ne se fixe sur la libre qu'en très faible quantité ; l'eau froide renfermant de l'acide carbonique ou de l'acide acétique, ainsi que les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, l'enlèvent facilement. Le fait que des dérivés de l'ammoniaque, tels que l'aminoazobenzène $C^6H^5N = N.C^6H^4NH^2$ et le diméthylaminoazobenzène, se comportent de la façon inverse (1), montre que les propriétés tinctoriales des dérivés de l'ammoniaque ne dépendent pas de leurs propriétés basiques. Les dérivés de l'ammoniaque montrent au contraire une tendance à former avec l'hydrogène, les halogènes, etc., des produits d'addition, et cette propriété est indépendante de la basicité et différente de la faculté de former des sels avec les bases et les acides.

La teinture de la laine et de la soie au moyen des colorants dits basiques consiste donc dans la production de produits d'addition normale, qui se passe entre les groupes carboxyles de la laine et le dérivé de l'ammoniaque. La teinture au moyen des colorants acides doit également être considérée comme une réaction additive entre le sulfoxyle, le carboxyle ou le phénolhydroxyle du colorant et les groupements aminés de la laine.

R.

NITROSOPHÉNOL (Colorants du), par MM. **H. DECKER** et **B. SOLONINA** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 2886).

L'éther éthylique du thymol, traité par l'acide nitrique fumant, donne un sel d'oxonium, renfermant deux groupes éthoxy et deux molécules d'acide nitrique $C^{20}H^{23}NO.(C^2H^5O)^2.2NOH^3$. Ce sel fond à 79°.

L'éther méthylique du thymol, dans les mêmes conditions, ne donne pas de cristaux : il y a réduction et formation de cristaux incolores de chlorhydrate de diméthylthymolamine.

En tenant compte des réactions colorées des phénols avec l'acide nitreux, en présence d'acide sulfurique concentré, les auteurs tirent de ces faits les conclusions suivantes: Les phénols, où la position *para* est libre, donnent en premier lieu des nitrosophénols, puis des quinonephénolimides, qui sont solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleue : par dilution, cette solution devient violette ou rouge, et l'addition d'un alcali donne naissance au sel bleu alcalin caractéristique La réaction est empêchée par la présence d'un plus grand groupe dans la position *ortho* par rapport à l'hydrogene en *para* : elle peut l'être aussi par les groupes acides CO^2H, NO^2.

R.

CHRYSAZINE (Dérivés de la) et de l'hystazarine, par M. **H. SCHROBSDORFF** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 2936).

La chrysazinamide a été obtenue en chauffant de la chrysazine en pâte, saturée d'ammoniaque à 0°, pendant 5 heures à 165° en tube scellé.

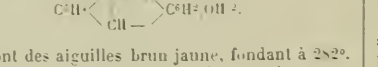
$$HO.C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^3.NH^2.$$

La solution alcoolique chaude, traitée par l'acide nitreux, donne de l'érythro-hydroxyanthraquinone, aiguilles rouge foncé, fondant à 190°.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 81

Avec le brome, la chrysazine donne un dérivé dibromé jaune-orange, et un dérivé tétrabromé rouge-orange; ces corps ne teignent pas les mordants ordinaires. En fondant le premier avec de la potasse caustique, on obtient de la dihydroxychrysazine, $C^{14}H^{6}O^{2}(OH)^{2}$, qui se dissout dans les alcalis et l'acide sulfurique concentré avec une nuance rouge-carmin, et teint a fond les mordants ordinaires. Les sels de calcium et de baryum sont violets.

Le 2-3 dihydroxyanthranol se forme quand on chauffe, avec de la poudre de zinc, une solution d'hystazarine dans l'ammoniaque.



Ce sont des aiguilles brun jaune, fondant à 282°. La solution dans les alcalis ou l'ammoniaque est jaune, avec fluorescence verdâtre.

La dibromohystazarine s'obtient en chauffant en tube scellé à 150° un mélange d'hystazarine et de brome. Elle fond à 127°-129°, est soluble en violet dans les alcalis et en rouge-orange dans l'acide sulfurique, et teint bien les mordants ordinaires.

En traitant l'hystazarine en solution sulfurique par 1 molécule d'acide nitrique, il se forme la 1-nitro hystazarine, en cristaux jaunes, qui ne teint que faiblement les mordants. Une nitration plus avancée donne la 1-4 dinitrohystazarine, se dissolvant en bleu dans les alcalis, en rouge-orange dans l'acide sulfurique, et ne teignant que faiblement les mordants.

R.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 octobre 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Présents : MM. Emilio Nœlting, président, Félix Binder, Léon Bloch, Charles Brandt, Robert Bruckmann, Joseph Dépierre, Paul Dosne, Cam. Favre, Georges Freyss, Georges Jæglé, Ernest Keller, Paul Richard, Auguste Romann, Henri Schmid, Camille Schœn, Theod. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Alphonse Wehrlin, Ch. Weiss, Eugène Wild, Louis Zuber, Ferd. Oswald; total : 24 membres.

M. Jules Brandt, chimiste de la maison Leitenberger, à Cosmanos, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Tétrachlorure de carbone. — A propos du prix proposé par M. Jos. Dépierre pour la fabrication à bon marché de ce produit, M. Georges Freyss fait l'observation suivante :

Nous avons eu l'occasion, lors du Congrès de chimie de Berlin, de visiter les vastes établissements Spindler, à Spindlersfeld. Sur notre demande, le directeur de l'usine, M. le Dr Gœhrig, nous a obligeamment donné les renseignements suivants :

Le tétrachlorure de carbone ne se prête pas au dégraissage, car il produit sur les opérateurs des effets anesthésiques comparables à ceux du chloroforme. La benzine de houille (benzène, benzol) est encore plus dangereuse : ses effets sont franchement toxiques. Le meilleur véhicule pour le dégraissage est la benzine de pétrole; les ouvriers qui sont toute la journée dans une atmosphère chargée de vapeurs de ce corps ne sont nullement incommodés et il n'y a jamais eu d'accident à déplorer. Un mélange de benzine de pétrole et de benzine de houille produit des effets analogues à ceux occasionnés par la benzine de houille elle-même.

Reste la question d'inflammabilité.

Le frottement des tissus, surtout des tissus de soie, produit, au sortir du bain de benzine, des étincelles électriques qui ont occasionné, dans le temps, de fréquents incendies dans l'usine Spindler. Pour empêcher ces effets électriques, M. Gœrig se sert, depuis une dizaine d'années, d'un savon composé de :

4 parties oléine
4 parties alcool
1 partie ammoniaque

qu'il incorpore dans la benzine à raison de 1/10 %. Cette précaution, doublée d'une mesure de sûreté purement physique, qui consiste à faire passer les tissus, au sortir du bain de benzine, sur une toile métallique, a donné d'excellents résultats, confirmés par le fait que, dans les dix dernières années, MM. Spindler n'ont eu aucun cas d'incendie de ce genre à enregistrer.

Les bacs qui contiennent la benzine sont des cuves en tôle dans lesquelles tournent des rectangles creux en bois qui renferment les tissus à dégraisser. Chaque bac est surmonté d'un châssis en tôle qui se termine par une cheminée. Ce châssis, se fermant hermétiquement au moyen de deux volets en fer, permet d'isoler complètement toute cuve qui aurait pris feu.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. — M. Binder reconnaît la grande valeur de cet ouvrage, malgré quelques lacunes et quelques légères erreurs. Il propose au comité de demander à la Société industrielle une médaille d'argent pour l'auteur. — Le comité approuve ces conclusions et demande l'impression du rapport au Bulletin.

Mordançage de la laine ; emploi de l'acide lactique. — M. Alfred Abt dépose son rapport sur le pli cacheté n° 1275 de M. Fr. During, concernant le mordançage de la laine au moyen d'un mélange de sultate d'alumine et d'acide lactique. Il constate que l'acide lactique préconisé par l'auteur dans le mordançage de la laine en alumine donne de bons résultats. Les nuances obtenues par teinture avec le rouge d'alizarine sont plus vives et plus solides au foulon, mais leur prix de revient est plus élevé.

Le comité demande l'impression du pli de M. During, suivi du rapport de M. Abt.

Emploi de l'hydrosulfite NF de Hœchst, pour remplacer le chlorage dans l'article impression rouge de paranitraniline. — Il suffit, d'après M. Alliston, de plaquer les pièces en une solution d'hydrosulfite de 10 à 15 gr. par litre et de vaporiser 3 à 5 minutes, pour obtenir des blancs parfaits. — Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Stricker.

Chlorate de potasse électrolytique. — Le rapport de M. Nœlting sur le pli cacheté de M. Terrisse, n° 693, du 30 juin 1892, concernant la fabrication électrolytique du chlorate de potasse en partant de $CaCl^2$, ou KCl, conclut à son dépôt aux archives. — Approuvé.

Acide α-naphtolmonosulfonique. — Quant au pli n° 888 du 16 mai 1896 de M. Lepetit, concernant la préparation d'acide α-naphtolmonosulfonique **1 : 4** en traitant l'acide α-naphtylaminemonosulfonique **1 : 4** par le bisulfite de soude, M. Nœlting en propose la publication au Bulletin. — Adopté.

Amines primaires. — Pli cacheté n° 1170 de M. Rob. Lepetit. M. Nœlting demande que ce pli, qui lui avait été renvoyé le 13 mai 1903, soit encore examiné par M. G. Freyss.

Demi-réserves sur mordant tannin-émétique. — Plis n°s 1273 et 1303 des 22 juillet et 28 novembre 1901. — M. Bourry imprime du sel d'étain seul ou additionné de sulfocyanure d'ammonium. — L'examen de ces plis est renvoyé à M. Cam. Favre.

Bleu de Prusse développé sur rouge turc fini. — Pli cacheté n° 698 du 10 août 1892 de M. E. Bontemps. — On imprime de la soude caustique et du ferricyanure de potassium épaissis à l'amidon et britishgum, on passe au Mather-Platt et développe en acide sulfurique additionné de sulfate ferreux.

Rouge d'alizarine sur violet d'alizarine. — Pli cacheté n° 701 du 29 septembre 1892, du même auteur. — On imprime, sur tissu mordancé en fer, un sel d'alumine additionné de chlorure stanneux, fixant et teignant en alizarine.

Ces deux plis sont renvoyés à l'examen de M. H. Schmid.

Matières colorantes directes nouvelles. — Pli cacheté n° 699, de M. Ph. Barbier, déposé le 12 août 1892. — L'auteur signale toute une série de nouvelles couleurs immédiates, qu'il prépare par l'action de la benzidine diazotée et de ses congénères sur les dérivés des méta- et des ortho-amido, et oxy-diphényles. — Ce travail est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Matières colorantes nouvelles. — Pli cacheté n° 713, déposé le 19 décembre 1892 par M. Trillat. — L'auteur mentionne des matières colorantes nouvelles, qu'il obtient par l'action de la rosaniline, de la safranine, de l'acridine, de l'alizarine, et de la série azoïque contenant des groupes NH^2 ou NH. — L'examen de ce pli est confié à MM. Nœlting et Freyss.

Matières colorantes vertes. — Pli cacheté n° 728, déposé le 1er avril 1893, par M. J. Eliasberg. — L'auteur décrit un procédé pour l'obtention de matières colorantes vertes par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur les benzophénones polyhydroxylées, et en particulier sur les acétones dérivées du pyrogallol. — Ce pli est renvoyé à l'examen de M. de La Harpe.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 7 heures.

Séance du 11 novembre 1903.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Rob. Bruckmann, Léon Bloch, Alph. Brand, Ch. Brandt, Jos. Dépierre, Cam. Favre, Georges Forel, Alb. Frey, Georges Freyss, Henri Grosheintz, Georges Jæglé, Eug. Jaquet, Adouard Kopp, Oscar Michel, F.-H. de Niederhæusern, Paul Richard, Aug. Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Gust. Schœn, Edouard Steiner, Aug. Thierry-Mieg, Émile Trautmann, Ch. Vaucher, Félix Weber, Alph. Wehrlin, Ch Weiss, Eug. Wild, Georges Wyss, Louis Zuber, Ferd. Oswald; total : 32 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Traité de la gravure sur rouleaux, de M. Berthoud. — M. J. Dépierre dépose le rapport de la commission chargée de l'examen de ce manuscrit et conclut à l'attribution d'une médaille d'honneur à son auteur. — Ces conclusions sont adoptées par le comité.

Noir au concours pour le prix n° 19. — M. Grosheintz donne lecture de son rapport sur ce produit et conclut à la délivrance du prix, consistant en une médaille d'argent. — Adopté.

Dérivés aromatiques. Matières sucrées, matières odorantes. — M. E. Nœlting adresse au comité 80 corps destinés à l'Exposition de Saint-Louis de 1904 et leur nomenclature. Presque tous ces produits ont vu le jour au laboratoire de l'école de chimie de Mulhouse et sont dus à M. Nœlting et à ses collaborateurs. — Le comité remercie M. Nœlting de sa communication.

Kolonistiche und textilchemische Untersuchung. Devise : « Regenbogen ». L'auteur de cet ouvrage, M. Paul Heermann, demande à concourir pour un prix. Le comité ne prendra une décision à ce sujet que lorsque la réédition du premier volume aura été faite.

Hydrosulfite NF, de Höchst. — M. O.-J. Alliston préconise l'emploi de ce corps pour ramener le blanc dans l'article rouge de paranitraniline. L'auteur emploie 10 à 15g d'hydrosulfite NF, par litre d'eau de gomme. Sécher et vaporiser 3 à 5 minutes. — M. Stricker, chargé de l'examen de ce travail, conclut à l'impression de la note de M. Alliston suivie de son rapport. — Adopté.

Application nouvelle de colorants directs (couleurs de chlorantine et autres). — MM. Ed. Kopp et Cam. Favre (plis cachetés n° 1133 du 30 septembre 1899 et n° 1165 du 3 février 1903) décrivent une méthode qui consiste à appliquer ces colorants sur tissu sous forme de laque d'alumine que l'on incorpore dans une couleur à la gomme additionnée d'acide tartrique et d'un peu de glycérine. On vaporise 2 heures au Mather et Platt et passe au nitrate de cuivre. — L'examen de ces plis est renvoyé à M. O. Michel.

Demi-enlevage au sel de soude sur tannate d'antimoine (pli cacheté n° 1309 du 21 décembre 1901). — M. Cam. Favre emploie le sel de soude à 125 gr. par litre pour produire cet article. — L'examen de ce procédé est remis à M. Alb. Frey.

Applications des hydrosulfites (pli Zundel n° 1345 du 7 octobre 1902). — L'addition d'hydrosulfite dans le bain de mattage en violet moderne DH permet d'obtenir une nuance parfaitement unie en maintenant le colorant en dissolution.

— Le mattage au foulard en indigo réduit ne réussit que sur tissu mercerisé. Un croquis accompagne le texte. La dose maximum d'indigo employée est de 10 gr. par litre. On produit 16 pièces de 100 m. à l'heure. La nuance est très égale.

— Le mattage en colorant basique avec hydrosulfite et tannin offre l'avantage de se faire avec des couleurs dissoutes : les leuco-bases ne sont pas précipitées par le tannin.

Description du mode de préparation de l'hydrosulfite de zinc. Les auteurs recherchent avant tout un hydrosulfite insoluble pour se mettre à l'abri d'une oxydation trop rapide.

Emploi de l'hydrosulfite de zinc solide pour les enlevages sur soie ; la couleur d'enlevage est additionnée de sel de soude et de blanc de zinc.

Sur rouge de paranitraniline, on remplace le sel de soude par l'acétate de soude et par l'oxyde stan-

neux, dont les propriétés basiques et réductrices sont assez notables pour donner lieu à la réaction voulue.

— Application de l'hydrosulfite de zinc solide pour fixer l'indigo en impression par vaporisage au petit Mather et Platt. La couleur se compose d'indigo broyé, d'hydrosulfite de zinc broyé et de sel Solvay, le tout épaissi à la gomme Sénégal. On vaporise 1 minute, sans précautions spéciales. Des couleurs se fixant par un court vaporisage, telles que le noir d'aniline, peuvent être associées au bleu.

Enlevage blanc sur rouge de paranitraniline fini. — Pli n° 1357, du 1er décembre 1902, déposé par M. C. Kurz. — L'auteur emploie la couleur suivante :

370 eau de gomme Sénégal.
400 hydrosulfite solide (Bad.).
150 formaldéhyde à 40 %.
80 glycérine.

Vaporiser de 4 à 8 minutes.

Enlevages et réserves au moyen des dérivés de l'acide hydrosulfureux. — Manuf. Em. Zundel. — Pli n° 1361 du 15 décembre 1902 (daté de Moscou du 10 décembre).

Les auteurs décrivent l'emploi, pour les enlevages indiqués au sommaire, de la combinaison que forme l'aldéhyde formique avec le sel sodique de l'acide hydrosulfureux, et le mode de préparation des produits de condensation des sels hydrosulfureux avec la formaldéhyde.

L'hydrosulfite-formaldéhyde sodique s'obtient par addition directe d'aldéhyde formique 40 % à l'hydrosulfite de soude précipité de sa solution par NaCl. Il cristallise en aiguilles blanches.

Le sel de zinc se prépare d'une façon analogue en mélangeant l'hydrosulfite de zinc cristallisé avec la formaldéhyde et un peu d'acide. Il y a dissolution immédiate et, par refroidissement, le composé double se sépare de la liqueur sous forme de paillettes blanches.

La même combinaison se produit en quelques minutes en maintenant à l'ébullition un mélange de formaldéhyde-bisulfite avec du zinc en poudre et de l'acide acétique.

Enfin, en ajoutant au produit de la réaction du Zn sur le bisulfite de soude 35° de l'aldéhyde formique, on obtient également, avec séparation d'un précipité, une dissolution d'hydrosulfite zincique-formaldéhyde.

Les hydrosulfites-formaldéhyde à base de zinc sont facilement transformés en composés sodiques par addition de sel de soude qui précipite Zn à l'état de carbonate.

Les nouveaux composés dits « hydrosulfites-formaldéhyde » se distinguent, même à l'état dissous, par une grande stabilité; ils ne déploient leur action réductrice et rongeante qu'au vaporisage.

Le composé zincique est plus stable que celui à la soude; il exige un vaporisage plus long pour sa décomposition.

En lui adjoignant, par contre, un sel de soude tel que NaCl, on lui communique la même facilité de dissociation; il se forme au vaporisage, par double décomposition, de l'hydrosulfite-formaldéhyde et du $ZnCl^2$) et l'enlevage des couleurs azoïques s'effectue dans le même temps qu'avec l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde direct.

Le pli cacheté est accompagné d'une liasse d'échantillons des fabrications établies au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde, et dont le détail se trouve au sommaire.

Enlevage blanc sur bistre azoïque. — Action de l'hydrosulfite-formaldéhyde. — Manuf. Em. Zundel. — Pli n° 1388 du 7 avril 1903.

Le fond bistre est constitué par le produit de la réaction du *p.*-nitrodiazobenzol sur la chrysoïdine. Cette couleur offre une résistance énergique aux agents réducteurs. Elle est parfaitement détruite par l'hydrosulfite-formaldéhyde avec un vaporisage de 2 à 4 minutes.

Les collaborateurs aux travaux déposés dans les trois plis indiqués ci-dessus, de la Manuf. Em. Zundel, à Moscou, sont MM. Schwartz, Baumann, Sunder et Thesmar.

Les trois plis de la maison Zundel et le pli Kurtz sont renvoyés à l'examen de M. Henri Schmid.

Encre à marquer les tissus : Devises : « Alsace » et « Lorraine ». L'examen de ce produit est remis à M. Jaquet.

Demande d'échange de deux journaux : *Le Mois scientifique* et la *Zeitschrift für angewandte Chimie.* — La demande de ce dernier journal est acceptée; quant au *Mois scientifique*, le comité se déclare d'accord pour l'échange si le comité de mécanique émet, en ce qui le concerne, un avis favorable.

Albumine d'œuf. Succédané. — L'auteur propose la caséine ammoniacale. Il ignore que ce produit ne permet pas de fixer assez solidement les couleurs plastiques, et qu'à l'époque où on employait la caséine, on était obligé de la dissoudre dans l'eau de chaux pour la faire entrer dans une combinaison de stabilité suffisante vis-à-vis des bains de savon. — Dépôt aux archives.

Encyclopédie des industries tinctoriales, de M. Jules Garçon. — La Société industrielle vient de recevoir, à titre d'hommage, de M. Jules Garçon, les deux volumes du fascicule 31 et qui renferment le dépouillement complet de tous les travaux parus dans nos Bulletins concernant la teinture et l'impression.

Cet ouvrage, exécuté avec la méthode et la conscience dont l'auteur a fait preuve dans les précédentes livraisons de l'Encyclopédie, trouvera dans notre bibliothèque une place toute désignée, et permettra à ceux qui auront à faire des recherches dans le Bulletin d'arriver souvent au but en se bornant à feuilleter deux volumes.

En raison des services rendus aux industries du blanchiment, de l'impression et de la teinture, par la publication des volumes parus de l'*Encyclopédie des industries tinctoriales*, le comité demande à la Société industrielle la nomination de M. Jules Garçon comme membre correspondant avec le Bulletin.

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, MM. Alfred Abt et Oscar-J. Alliston sont nommés membres du comité.

Rouge d'alizarine sur violet d'alizarine. — Le rapport de M. H. Schmid conclut au dépôt aux archives de ce pli, le procédé ne présentant aucun caractère de nouveauté. — Adopté.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 14 août 1903.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. Reber père, président; O. Piequet, Dubosc, Lailler père, Gasly, Calligé, Taupin, Broc, Justin-Mueller, Buguet, Kohn.

Ont assisté à la séance : MM. Lemire et Deshayes.

M. le Président fait part que depuis notre dernière séance nous avons eu la douleur de perdre un

de nos vieux et généreux collègues, M. Charles Benner, qui fut un des fondateurs de la Société industrielle et qui, depuis trente ans, a été membre du Comité de chimie. Il ajoute que notre regretté collègue assistait régulièrement à nos réunions, qu'il s'intéressait sans cesse avec ardeur aux travaux de ses collègues, qu'il prenait une part active aux discussions de nos commissions et qu'il a souvent fourni des notes bien étudiées aux annales de notre Société. Sa générosité était bien connue. Il a doté notre musée de spécimens uniques et de collections d'échantillons très intéressantes. Aussi le Comité de chimie gardera-t-il le souvenir de ce collègue dévoué et il adresse à sa famille l'expression cordiale de ses regrets.

Sur la proposition de M. O. Piequet, le Comité décide de faire une biographie de la vie et des œuvres de notre regretté collègue, et on met à cet effet les noms de MM. E. Blondel et Balanche en avant.

M. le Président présente ensuite : 1° un ouvrage édité par M. Gauthier-Villars, *Sur les industries chimiques et pharmaceutiques*, par M. Albin Haller; l'ouvrage sera déposé à la bibliothèque et des remerciements seront adressés à l'auteur;

2° Un exemplaire d'une communication sur les opérations de teinture faite au dernier Congrès de chimie appliquée par M. Ed. Justin-Mueller. Des remerciements sont adressés à notre collègue et l'exemplaire sera déposé à la bibliothèque.

M. Justin-Mueller demande, au nom de M. Buntrock, l'échange de la revue *Zeitschrift für Farben und Textil chemie* avec le Bulletin de la Société ; le Comité accepte cette offre à l'unanimité et demande l'échange de ladite revue avec notre Bulletin.

M. A. Dubosc lit une note sur les sels ammoniacaux et présente de magnifiques cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Des remerciements sont adressés à notre collègue et le Comité demande lecture de la note en séance générale et en décide l'impression au Bulletin avec tirage à part.

La lecture de cette note donne suite à une intéressante discussion à laquelle M. Buguet prit principalement part.

M. A. Dubosc lit ensuite une note sur le dosage des sulfocyanures en présence de sels précipitant le nitrate d'argent. La lecture en séance générale et l'impression au Bulletin avec tirage à part sont également votés pour cette note.

M. O. Piequet fait une communication sur les formiates métalliques et présente un grand nombre de sels très bien cristallisés. M. A. Dubosc fait en même temps part des observations qu'il a faites en préparant quelques-uns de ces sels et M. Buguet participa principalement à la discussion qui suivit cette communication. Le Comité en vote la lecture en séance générale et l'impression au Bulletin avec tirage à part.

M. Justin-Mueller rend ensuite compte de l'examen du pli cacheté qui lui avait été remis. Ce pli porte le numéro 371 et traite « d'un procédé de préparation de matières colorantes vertes dérivées du triphénylméthane et insensibles aux alcalis » ; il donne connaissance d'une note supplémentaire qui lui a été adressée par les auteurs du pli. Le Comité, sur la demande du rapporteur, vote l'impression au Bulletin du pli suivi de la note supplémentaire ainsi que des observations du rapporteur.

La séance est levée à 6 heures 40.

Séance du 11 septembre 1903.

Sont présents : MM. Piequet, Lailler père, Calligé, Monet, Taupin, Dubosc, Broc, Balanche, Kien, Blondel, Gascard père, J. Reber, Buguet et Gasly.

Absent et excusé : M. Kohn.

La séance est ouverte sous la présidence de M. Piequet, vice-président.

M. Piequet donne lecture de la *Chemiker Zeitung*, traduite obligeamment par notre collègue, M. Broc. Cette feuille demande à notre Société d'insérer dans son prochain Bulletin un mémoire intitulé : *Innovations dans la teinture en rouge turc*, par M. Ritter. La nouveauté du procédé consisterait en l'emploi du saccharate de chaux comme dissolvant de l'alizarine, spécialement dans la teinture sur appareils mécaniques. M. Blondel fait remarquer que cette propriété du saccharate de chaux est depuis longtemps connue et que lui-même a employé avec succès dans le même but, le lactate de chaux. Néanmoins, ce travail pouvant intéresser certains de nos collègues, le Comité décide de le publier dans la partie bibliographique du Bulletin.

Lecture est donnée par le président du pli cacheté portant le numéro 375, de MM. Poirrier et Rosenstiehl, ouvert à la dernière séance générale. C'est un procédé de préparation d'une matière colorante teignant la laine et le coton mordancés au chrome en bleu violet résistant au savon. La publication au Bulletin est demandée par le Comité.

M. Blondel parle ensuite d'observations qu'il a faites en pratiquant différentes épreuves de solidité des colorants. Il a remarqué que, d'une façon générale, les parties enduites de colle-gélatine se sont montrées plus intenses et plus résistantes à l'air et à la lumière. Il a répété ces expériences avec une solution de gélatine à 4 %, la solidité des colorants s'en est trouvée augmentée. Le Comité remercie notre collègue de son intéressante communication, qu'il voudra bien compléter dans une prochaine séance.

M. Piequet, continuant la série des formiates qu'il a préparés en collaboration avec M. Dubosc, met sous les yeux du Comité du formiate ferrique cristallisé.

M. Dubosc désirant, à la suite de nouvelles expériences, compléter son travail sur les « cristallisations », demande à la Société de vouloir bien retarder la publication qui en avait été votée. Le Comité fait droit à la juste requête de notre collègue.

Un échange d'idées s'engage entre plusieurs de nos collègues et M. Broc, qui demande un renseignement sur un produit isolant employé dans le culot des lampes électriques.

A ce propos, M. Broc regrette que, jusqu'à présent, il n'ait pas été donné solution à la proposition faite par M. Justin-Mueller, concernant un questionnaire à établir dans le Bulletin de la Société sous la rubrique « Boîte aux lettres » et permettant l'échange d'idées ou la demande de renseignements entre les membres qui ne peuvent suivre les réunions.

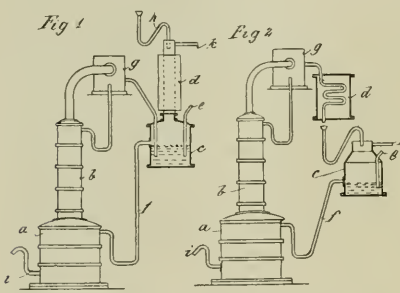
La séance est levée à 6 1/2.

REVUE DES BREVETS

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé et appareil pour obtenir des dérivés chlorés, bromés, etc., des corps organiques liquides [*Marckwald L.*] (B. F. 328053, 8 août 1902-21 oct. 1903).

Dans la chaudière de distillation *a*, on verse 50 k. de toluène et 500 gr. de trichlorure de phosphore, puis on porte ce mélange à l'ébullition. Les vapeurs montent par la colonne *b*, traversent le condenseur *g*, et se rendent dans le vase de chloruration *c*, et de là dans la colonne de réfrigération à retour *d* où elles se condensent et retombent en *c*.



Le toluène condensé qui retombe remplit le vase de chloruration *c*; sa masse, étant traversée par les vapeurs de toluène, est maintenue en ébullition. Lorsque le niveau du toluène atteint le tube de trop-plein *f*, il retourne dans la chaudière de distillation *a*. On envoie alors, par le tube *e*, du chlore dans le liquide, jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans le condenseur *g* monte au-dessus du point d'ébullition (111°) du toluène, indiquant ainsi que la chloruration du toluène mis en circulation est complète, et que par suite le contenu de la chaudière de distillation est constitué exclusivement ou presque exclusivement par le produit chloré. On fait alors arriver, par le tuyau *h*, une quantité de toluène proportionnelle à celle du chlore simultanément introduit. Ce toluène se mélange à celui qui se trouve dans le récipient de chloruration et retourne avec celui-ci dans la chaudière de distillation *a*, de sorte que cette dernière, le toluène étant continuellement distillé, se remplit de chlorure de benzyle qui s'écoule par le tube *i*. Le produit ainsi obtenu peut encore être purifié par une nouvelle rectification.

Si la chloruration, ou bromuration, etc., n'a pas lieu à la température d'ébullition de la substance à chlorurer, mais à une température inférieure, comme c'est le cas par exemple pour transformer le benzène en chlorobenzène, les vapeurs sont alors, comme on peut le voir sur la figure 2, conduites à travers un refroidisseur *d* où elles se liquéfient et pénètrent refroidies dans le vase de chloruration. L'acide chlorhydrique qui se produit pendant cette chloruration s'échappe par le tuyau *k*. A part cela, le procédé a lieu de la même manière que cela a été décrit ci-dessus.

Procédé pour oxyder des substances organiques [*Cie Parisienne*] (B. F. 328069, 25 août 1902-21 oct. 1903).

A. *Oxydation de substances organiques par des combinaisons de cérium telles quelles.* — Parmi les combinaisons de cérium capables d'oxyder les substances organiques, il est à considérer le dioxyde de cérium, autrement dit les oxydes de cérites (mélange d'oxydes des terres rares et les sels cériques qui en dérivent. On emploie le dioxyde de cérium ou les oxydes de cérites sous forme d'une poudre brune et fine contenant environ 60-70 % de CeO^2.

On peut l'obtenir très bon marché et en quantité voulue des produits accessoires sans valeur de la fabrication des manchons à bec à incandescence. Le contenu en néodyme et surtout en praséodyme est plutôt bon que nuisible. Le dioxyde de cérium se distingue de tous les autres oxydateurs semblables surtout par la possibilité de l'obtenir ou de régénérer ses combinaisons par simple calcination à l'air. On obtient ainsi du dioxyde de cérium et de l'acide sulfurique anhydre en chauffant des sulfates de cérium dans un courant d'air.

Il est surtout à remarquer que les oxydes de cérite, respectivement CeO^2, qui sont fort difficilement solubles ou presque insolubles dans les acides, sont facilement transformés en sels céreux en présence de substances organiques même peu oxydables et à une température relativement basse.

Quant à l'oxydation par des oxydes de cérites, nous donnons les exemples suivants :

Dans un ballon pourvu d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on met 1 litre d'acide sulfurique de 60 % et 30 gr. de toluène. On chauffe à environ 60° C. et on introduit, à cette température, 200 gr. de dioxyde de cérium de 67 % en petites quantités en remuant. Dès que tout le dioxyde de cérium est introduit, on fait monter la température jusqu'à environ 90° C. La réaction est achevée aussitôt que les oxydes de cérites se sont transformés en sulfate blanc. On distille ensuite avec de la vapeur d'eau les produits d'oxydation formés, ainsi que le toluène non changé. Le toluène est séparé de la benzaldéhyde formée par distillation fractionnée. On obtient aussi du tolylphénylméthane et de l'anthraquinone en petites quantités.

La fabrication de la méta-tolylaldéhyde en partant du métaxylène est tout à fait analogue.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication de colorants monoazoïques destinés spécialement à la préparation de laques rouges** [*Act. gesell.*] (B. F. 332175, 16 mai-16 oct. 1903).

Copulation du β_1-β_2-oxynaphtoïque avec les azoïques : $N{=}N{-}C_6H_3(HO^3S)X$, par ex. : azo-*p*.-toluidine sulfo, azo-*o*.-sulfo-*p*.-nitraniline, azo-*p*.-anisidine, etc. Les colorants, peu solubles dans l'eau, se dissolvent dans le sulfurique en rouge allant au violet.

COLORANTS SOUFRES. — **Production de colorants substantifs bleus** [*Badische*] (B. F. 328063, 18 août 1902-21 oct. 1903).

Ex. 1 : Chauffer, dans une marmite à agitateur, à l'air libre et à 136° environ :

240 k. de sulfure de sodium. Introduire, coup sur coup, 85 k. de phénol ;
60 k. de violet méthylène et
60 k. de soufre.

Distiller ensuite un mélange de phénol et d'eau jusqu'à ce que le thermomètre accuse 142° environ, puis adapter un réfrigérant à reflux et continuer à chauffer, jusqu'à disparition totale ou presque complète du violet méthylène. La formation du colorant substantif, ou plutôt de son leucodérivé, demande généralement 2 h. à 2 h. 1/2. Après cela reprendre le mélange par environ :

2 000 litres d'eau bouillante, filtrer, puis faire passer un courant d'air jusqu'à complète transformation du leucodérivé en colorant. Précipiter par

150 k. de sel marin à chaud. Après refroidissement, presser, filtrer et sécher.

Le colorant forme une poudre de couleur indigo soluble dans les alcalis caustiques étendus. Il en est précipité par l'acide carbonique, mais non par un courant d'air.

Il teint le coton en bleu, sur bain de sulfures alcalins et de sel. Il est préférable de teindre à froid. Les teintes sont très résistantes et peuvent subir les traitements usuels sans modification sensible de la nuance. Un traitement au sulfate de cuivre et à l'acide acétique augmente leur résistance au lavage.

On opère d'une manière analogue en partant d'autres acides indophénolthiosulfoniques ou des thiazines correspondantes. Le phénol peut être remplacé par ses combinaisons alcalines.

Fabrication d'un colorant vert contenant du soufre [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 332104, 15 mai-16 oct. 1903).

Ex. : On fait dissoudre 20 parties de soufre dans une solution aqueuse de 50 parties de sulfure de sodium. On ajoute 10 parties de l'indophénol, préparé par l'oxydation conjointe de l'α-naphtylamine avec le *p.*-aminophénol. Après addition de 5 parties de sulfate de cuivre cristallisé, on fait bouillir dans un réfrigérant à reflux pendant environ 20 heures. La solution est diluée avec de l'eau chaude, filtrée, et le colorant est précipité au moyen d'un courant d'air. Le colorant ainsi préparé teint le coton en une nuance verte très vive et d'une solidité remarquable.

Au lieu de l'indophénol, mentionné dans l'exemple ci-dessus, on peut se servir aussi des indophénols correspondants, qui sont préparés en partant, d'un côté, des acides sulfoniques de l'α-naphtylamine et, de l'autre côté, des homologues ou du dérivé chloré du *p.*-aminophénol.

Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Société Saint-Denis*] (add. 1838 du 19 mai-2 nov. 1903 au B. F. 292400).

Revendication de l'application du procédé décrit dans la troisième addition aux matières premières citées dans la deuxième addition, sans en limiter l'emploi aux solutions spécialement désignées dans l'ex. III.

ANTHRACÈNE. — **Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone** [*Bayer*] (B. F. 331616, 30 avr.-22 sept. 1903).

En oxydant la quinizarine en présence de soude, on a deux nouveaux produits : l'un, A, peu soluble, et l'autre, B, presque insoluble ; A se forme principalement à une température modérée et B à une température élevée.

Ex. : Dans un autoclave, on chauffe, à 120°, un mélange de 10 k. de quinizarine et de 200 lit. d'une solution de carbonate de soude à 10 % pendant 6 heures. Après refroidissement on ajoute de la lessive de soude et l'on porte au bouillon ; par ce moyen la couleur jaunâtre du produit « leuco » se change en bleu (couleur du produit d'oxydation). On recueille, par filtration, le sel de soude du produit B suspendu dans la solution. Par acidulation de la solution filtrée, le produit A est précipité. On le fait sécher et on le purifie par une recristallisation dans du nitrobenzène. Il représente des aiguilles rouge orangé solubles dans l'acide sulfurique en rouge violacé. Par addition d'acide borique, la solution montre un spectre caractéristique, qui diffère de celui de la quinizarine par un déplacement vers le rouge. Le produit nouveau se dissout difficilement dans les dissolvants organiques avec une couleur rouge orangé. Les solutions dans les alcalis sont bleu pur.

Le produit B, qu'on peut obtenir à l'état pur du sel de soude insoluble par acidulation et recristallisation dans de la quinoléine, présente des aiguilles rouge jaunâtre difficilement solubles dans de l'acide sulfurique concentré en bleu violacé. Par addition d'acide borique, la solution montre un spectre consistant en 2 lignes déplacées vers le rouge par comparaison avec le spectre du produit A. Le produit B se dissout très difficilement en rouge violacé dans les dissolvants organiques. Il forme, avec les alcalis, des sels difficilement solubles.

D'après les recherches analytiques, le produit A s'est formé par condensation de deux molécules de quinizarine avec élimination de 2 atomes d'hydrogène, et le produit B par condensation de 2 molécules de quinizarine avec élimination de 4 atomes d'hydrogène.

Production de colorants nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 332261, 20 mai-20 oct. 1903).

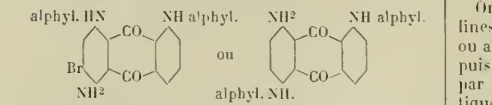
La couleur jaune du B. F. 309563, venant de l'oxydation du colorant bleu, régénère ce colorant par réduction.

Ex. : Dans un autoclave, on chauffe un mélange de 10 k. du produit d'oxydation jaune ci-dessus cité et de 100 k. d'acide chlorhydrique concentré à 100°, jusqu'à ce que le corps jaune ait complètement disparu. Après deux heures environ, on filtre le colorant, qui s'est séparé, et on le lave à l'eau. On obtient ainsi une pâte directement applicable à la teinture. Le colorant séché se dissout dans les dissolvants organiques plus facilement que le colorant bleu du B. F. 309508. Il cristallise dans la quinoléine en aiguilles bleues et se dissout dans le nitrobenzène, l'aniline et la quinoléine en bleu.

Le colorant renferme de l'halogène et peut former des cuves teignant le coton non mordancé en bleu pur résistant au chlore.

Production de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène et des produits intermédiaires pour cette production [*Bayer*] (B. F. 332321, 23 mai-26 oct. 1903).

Obtention des produits :



Ex. : On chauffe rapidement au point d'ébullition de diméthylaniline un mélange de 50 k. de dinitroanthraquinone **1 : 5** finement pulvérisée dans 100 k. de diméthylaniline en agitant continuellement. La dinitroanthraquinone entre bientôt en solution avec une couleur rouge-sang. Dès qu'un échantillon est soluble dans un excès d'acide sulfurique à 60° B., on laisse refroidir. La nitroaminoanthraquinone se dépose à l'état presque pur sous forme de cristaux rouge grenat. La constitution de nitroaminoanthraquinone résulte de l'analyse élémentaire et de ce fait qu'on obtient, par réduction, la diaminoanthraquinone **1 : 5**.

Le procédé est tout analogue en employant la dinitroanthraquinone **1 : 8**. A cause de la solubilité plus grande de la dinitroanthraquinone **1 : 8**, il est avantageux de n'employer que la moitié de la diméthylaniline et de précipiter le dérivé nitroamino résultant par addition d'alcool. La nitroaminoanthraquinone **1 : 5** se dissout dans l'acide sulfurique fumant chaud (40 % SO^3) en rouge violacé et le dérivé **1 : 8** en jaune.

ACRIDINE. — **Préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés** [*Geigy*] (add. 1812, du 11 mai-24 oct. 1903 au B. F. 330487).

Remplacement des dérivés formylés par d'autres comme la formanilide et ses homologues, les naphtylamines formylées, etc.

Les colorants formés se distinguent du jaune d'acridine par leur nuance plus rouge, la meilleure solubilité de leurs chlorhydrates, et leur plus grande solidité aux alcalis et à la lumière.

Ex. : On fond dans une marmite émaillée avec agitateur 24,2 k. de formanilide ; 48 k. de *m.*-toluylènediamine et 40 k. de chlorhydrate d'aniline à une température d'environ 200° C., jusqu'à ce que l'effervescence soit terminée et cessation d'augmentation du colorant. La fonte refroidie, finement pulvérisée, peut directement s'employer en teinture. Elle se dissout facilement dans l'eau avec une coloration jaune orangée ainsi que dans l'alcool avec fluorescence verdâtre. Les alcalis précipitent la base du colorant en flocons brun clair.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — 1° PROCÉDÉS. — **Nettoyage et blanchiment des laines** [*Regruffe J. A. et Poujol P. F.*] (add. 1731 au B. F. 329928, 18 avr.-23 oct. 1903).

Addition au bain de carbonate de soude, de phosphate ou de sulfate d'ammoniaque ; la saponification des corps gras de la laine est plus intense. Le phosphate de soude employé seul donne aussi les mêmes résultats.

Blanchiment du lin, du chanvre, du coton, du jute, de la ramie, de la paille, etc. [*L. C. P. Jardin*] (B. F. 351574, 28 av.-19 sept. 1903).

Remplacement de l'exposition sur le pré par l'action de l'acide nitrique ou des autres composés oxygénés de l'azote.

On donne, comme d'habitude, les lessives alcalines, et, s'il y a lieu, des bains d'acide muriatique ou autre, d'usage avant les expositions sur prairie ; puis, on supprime ces expositions pour les remplacer par l'action directe de bains étendus d'acide azotique, ou subsidiairement de bains de l'un quelconque des autres composés oxygénés de l'azote. Dans certains cas, l'action des bains azotiques pourrait être appliquée entre certaines des lessives préliminaires.

Les proportions d'acide azotique ou de composés oxygénés de l'azote à employer varient naturellement suivant la nature de la fibre, celle du composé employé, le degré de concentration de ce produit et le degré d'avancement de l'opération du blanchiment.

A titre d'indication, et en supposant qu'il s'agisse de remplacer la première exposition sur le pré par l'action directe d'un bain d'acide azotique, on obtient de bons résultats, dans le cas de tissus de force moyenne, en employant environ 5 litres d'acide azotique du commerce par mètre cube d'eau, et en faisant agir ce bain sur le tissu pendant environ cinq heures.

Il est bien entendu que si on appliquait le bain à chaud, l'action serait plus rapide et plus énergique, mais cette rapidité et cette énergie ne pourraient être obtenues qu'aux dépens de la résistance de la matière à blanchir.

Pour obtenir le blanchiment complet des fibres ou tissus dont on supprime ainsi les expositions sur la prairie, il faudra une ou plusieurs opérations, par les bains ci-dessus mentionnés, séparées par les traitements qu'on fait subir actuellement à la fibre ou au tissu entre les diverses expositions sur le pré.

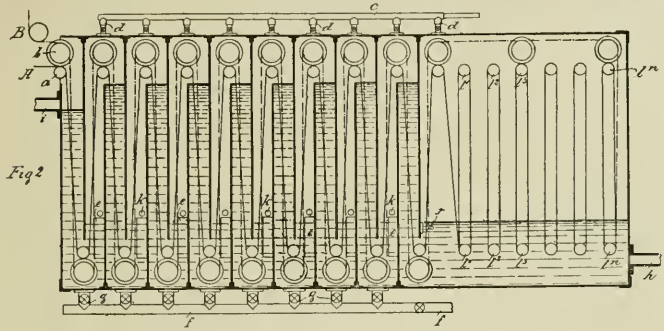
Pour appliquer le procédé aux matières, fibres ou tissus se blanchissant sans exposition sur la prairie, on opère ainsi :

On fait subir à la matière à blanchir une ou plusieurs fois l'action directe d'un bain étendu d'acide azotique ou subsidiairement de l'un quelconque des autres composés oxygénés de l'azote, dans les conditions ci-dessus, cette action étant intercalée une ou plusieurs fois entre les lessives alcalines successives précédant le premier chlorage, et continuant à être intercalée, s'il y a lieu, une ou plusieurs fois entre les groupes successifs des opérations ordinaires (lessivages, chlorages, acidages). Cette action chimique est, de préférence, chaque fois précédée d'une lessive alcaline donnée au préalable, de façon à réaliser autant que possible, dans ce cas, comme d'ailleurs dans celui des traitement de lin, chanvre, etc., l'application du bain azotique entre deux lessives alcalines.

2° MACHINES. — **Procédé et appareil pour le blanchiment au large des tissus de coton** [*W. Mathesius*] (B. F. 332114, 15 mai-16 oct. 1903).

L'appareil se compose d'une série de boites ou compartiments élévateurs, à déversoir, formés, à la suite les uns des autres, à l'intérieur d'un récipient commun, par des cloisons transversales qui s'engagent les unes dans les autres à la façon de dents de

peignes; à l'intérieur de ces boîtes sont disposés alternativement, dans le haut et dans le bas, des rouleaux d'entraînement *a* et *b* destinés au guidage du tissu à soumettre au blanchiment, depuis son entrée jusqu'à sa sortie. Au-dessus de l'appareil, est disposée une conduite de vapeur *c* sur laquelle sont branchées les tubulures à robinets *d* qui se rendent aux divers compartiments. Des robinets *d* sont reliés, à l'aide de bielles, à des flotteurs *e* qui règlent l'admission de la vapeur. Au-dessous de l'appareil, se trouve un tube *f* dont les tubulures *g*, qui sont également munies de robinets, communiquent avec les divers compartiments. Près du fond du dernier de ceux-ci débouche le tuyau d'admission du liquide *h*; celui



Appareil pour le blanchiment au large des tissus de coton.

de départ *i*, qui forme trop-plein, se trouve à la partie supérieure du premier compartiment. Le tissu entre en A, passe sur les petits rouleaux au large *a*, puis se tord en corde en traversant un anneau *r* et est alors entraîné, par les gros rouleaux B, hors de l'appareil.

Les colonnes liquides s'additionnent les unes aux autres, les pressions augmentent et dépendent du nombre des compartiments. Avec un appareil de 4 m. de hauteur, ayant une colonne liquide de 2 m. 5, la pression finale atteint 2 atmosphères.

L'appareil, ci-dessus décrit, peut fonctionner seul ou il peut lui être adjoint, comme l'indique la figure, un appareil à lessiver comprenant un seul compartiment. Mais alors la régularité s'effectue au moyen de flotteurs *e* qui, dans ce cas, et grâce à un dispositif spécial, permettent l'échappement de la vapeur par des orifices de sortie *k*, lorsque le niveau du liquide descend trop bas. Immédiatement à sa sortie de l'appareil de blanchiment, où il est entraîné sous la forme d'un large ruban, le tissu est de nouveau tordu en corde par l'anneau *r* et glisse alors un grand nombre de fois, et en occupant peu de place, sur les rouleaux l^1; il se rend ensuite sur les rouleaux l^2 et continue à progresser ainsi jusqu'au rouleau l^n. De ce dernier rouleau, le tissu passe sur les rouleaux de retour *b* qui l'entraînent jusqu'en B où il quitte de nouveau l'appareil. Le tissu, qui a déjà été traité dans l'appareil à lessiver préparatoire, plonge un grand nombre de fois, pendant son passage sur les rouleaux l^2..... l^n, dans la lessive fraîche qui arrive par le tube d'admission *h*, de sorte que, le principe du lessivage méthodique étant ainsi appliqué, l'opération peut être effectuée rapidement, et avec une économie de place considérable comparée à celle qu'occupe l'appareil à lessiver préparatoire.

On peut élever à volonté la pression en augmentant le nombre des compartiments de l'appareil à lessiver préparatoire et accroître les effets du procédé de blanchiment en augmentant le nombre des rouleaux.

LAVAGE. — **Exprimeur extracteur au large à triple effet et le procédé s'y rattachant pour la récupération des acides gras dans les opérations du dégraissage, du foulon ou du blanchissage des tissus** [*J.-M.-J. Beaudot*] (B. F. 331956, 23 mars-10 oct. 1903).

Le tissu sortant du foulon est passé dans un bac rempli d'eau et exprimé fortement entre deux rouleaux, à l'avant desquels se trouve un tube arroseur. Il passe ensuite dans un deuxième bac et est encore exprimé entre deux rouleaux n'ayant pas d'arroseur; enfin il arrive, toujours au large, dans un troisième bac où il est exprimé entre des rouleaux en fonte caoutchoutés donnant une pression de 3 000 k. et munis d'un arroseur. Des eaux des bacs recueillies on retire les acides gras par saponification, ébullition, filtrage et pressage.

IMPERMÉABILISATION. — **Procédé pour imperméabiliser les tissus** [*J.-H.-F. Schrader*] (B. F. 331602, 30 avr.-22 sept. 1903).

On applique un certain nombre de couches du mélange :

Huile de lin.....	65
Savon noir ordinaire.....	16,25
Glycérine.....	12,50
Sulfate de zinc.....	6,50

On sèche entre chaque couche.

TEINTURE. — **Nouveau système de teinture** [*Société Garnier et Cie et Boyeux*] (B. F. 328013, 1er juill. 1902-28 août 1903).

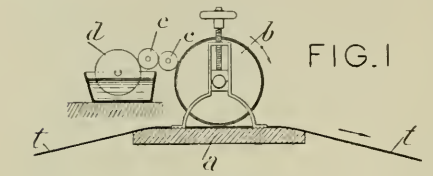
La figure 1 montre le tissu *t* cheminant horizontalement et passant entre une table *a*, sur laquelle il est appliqué avec une certaine tension, et un rouleau *b*, recouvert d'une enveloppe en molleton, calicot, ou autre matière souple, recevant la couleur d'un cylindre encreur *d*, par l'intermédiaire d'un ou plusieurs rouleaux égaliseurs *c*, *c*.

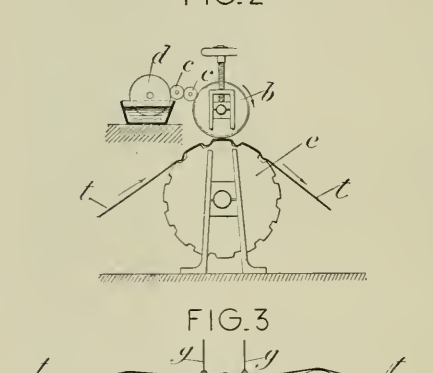
La hauteur du cylindre *b* se règle suivant l'effet à obtenir, de manière à teindre seulement l'extrémité du poil pour les velours et similaires, ou la partie supérieure des reliefs pour les autres tissus.

Pour que la teinture n'arrive pas en excès sur le rouleau *b*, il sera avantageux de multiplier les rouleaux intermédiaires *c*, et de donner au rouleau *b* une faible vitesse de rotation dans le même sens ou en sens inverse du mouvement du tissu, lequel aura une vitesse plus grande, et variable avec l'effet à obtenir.

On pourra obtenir sur le tissu des rayures longi-

tudinales, ou transversales, en séparant la surface du cylindre *b* en bandes circulaires ou longitudinales; on obtiendra des effets ondulés, soit par l'ondulation des bandes du cylindre, soit en donnant, à ce cylindre,





un mouvement alternatif dans la direction de son axe.

On pourra aussi obtenir des dessins quelconques en remplaçant la table *a* par un cylindre gravé *e* (fig. 2), sur lequel s'appuie le tissu avec une certaine tension. Le tissu épouse ainsi la forme du cylindre gravé, et les reliefs seuls reçoivent la teinture du rouleau *b*.

Nouveau système de teinture multicolore ou ambrée dit « spectralographe » [*Société Stückfärberei Zürich*] (add. 1850 du 25 mai-2 nov. 1903 au B. F. 274791).

Obtention de dessins unicolores avec formes plastiques ou formes à reserves blanches par l'application, sur les tissus de tout genre, d'un mastic faisant réserve.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec des colorants sulfurés** [*Manuf. lyonn.*] (add. 1782 du 4 mai-24 oct. 1903 au B. F. 311644).

Application du procédé décrit dans le brevet principal aux fibres végétales en flottes, chaines et mèches.

Après avoir imprimé sur le coton en flottes une réserve composée de :

300 gr. sulfate de zinc;
520 gr. blanc de zinc en pâte 1 : 1,
450 gr. eau de gomme 1 : 1,

chauffés ensemble, on sèche le plus parfaitement possible et on teint ensuite dans un bain tiède ou froid, ayant à peu près la composition suivante :

Pour 50 k. de coton et 1000 litres de bain :

14 k. noir immédiat NN conc. ;
25 k. sulfure de sodium en cristaux;
5 k. carbonate de soude calciné ;
20 k. sel marin.

Dans l'espace de cinq minutes on lisse soigneusement les flottes quatre à six fois, on exprime, on rince à l'eau pure, on neutralise et on rince avec addition d'acétate de soude ou on savonne.

On peut obtenir des effets de réserves jaunes en ajoutant à la réserve employée des sels de plomb et en faisant ensuite passer le fil teint dans un bain de bichromate de potassium.

Procédé et moyens perfectionnés pour l'impression des tissus [*H.-C.-J. Decks, J. Decks et M. Goodbody*] (B. F. 332054, 13 mai-15 oct. 1903).

On emploie le procédé par pulvérisation. Le point nouveau paraît consister dans la préparation d'un modèle fait d'une fine gaze enduite de cire sur laquelle on dessine le dessin avec une aiguille chauffée. La cire fond et le dessin se découpe dans la cire; on vernit pour préserver la cire appliquée sur le tissu et pulvérise.

Les auteurs indiquent ce procédé comme devant remplacer l'échantillonnage à la machine (!?)

IMPRESSION : MACHINES. — **Impression des textiles en modèles de couleurs quelconques** [*L. et M. Radziszewsky et J. Talewski*] (B. F. 331980, 27 avr.-10 oct. 1903).

Revendication. — Une machine nommée « Eido carton textorgraphe » pour la confection de modèles textiles par voie mécanique simultanément en toutes couleurs quelconques à volonté, et en même temps pour la frappe automatique de cartons Jacquard correspondant aux divers modèles textiles et se caractérisant en ce que l'appareil pour l'impression des patrons a été relié avec le dispositif pour la perforation des cartons Jacquard attenants.

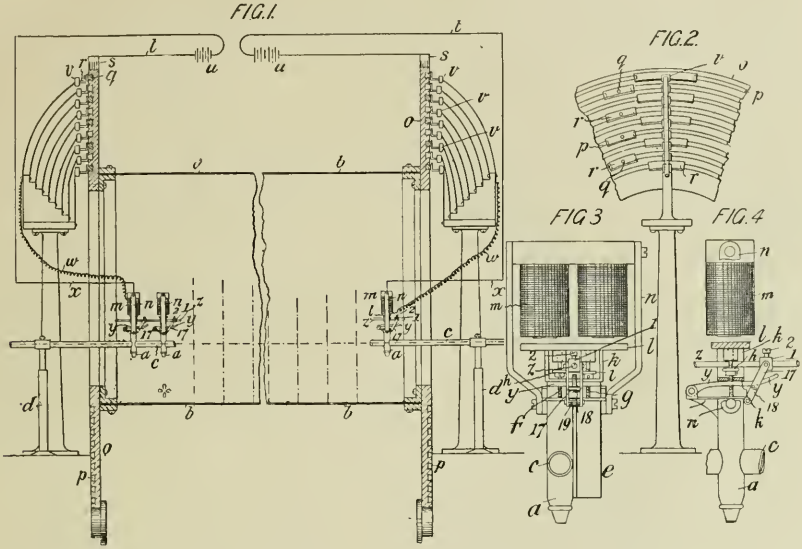
Perfectionnement aux appareils servant à pulvériser des couleurs liquides sur du papier, du tissu, etc. [*C. L. Burdick*] (add. 1818 du 12 mai-24 oct. 1903 au B. F. 328714).

L'appareil comprend un certain nombre de tuyères *a* alimentées par des couleurs et les pulvérisant sur le papier ou le tissu placé sous le patron *b*. Il y a une ou plusieurs rangées de tuyères. Elles sont montées sur une pièce tubulaire *c* portée par des piédestaux *d* de hauteur réglable, soit de la manière représentée, soit autrement; chaque tuyère est en outre munie d'une soupape à air distincte, logée dans une enveloppe *e* voisine de l'enveloppe de la tuyère *a*. La tige *f* (visible surtout fig. 3) de la soupape à couleur ou pointeau et la tige *g* de la soupape à air de l'une quelconque des tuyères, sont reliées toutes deux, au moyen d'écrous à tête molletée, désignés respectivement par *h* et *i*, et d'un étrier *k*, à l'armature *l* d'un aimant *m* monté au-dessus

de la tuyère sur des supports *n*, *n*. Les écrous à tête moletée présentent, chacun, un trou radial taraudé destiné à recevoir une vis de serrage qui se visse à fond contre la tige filetée de la soupape pour empêcher l'écrou de tourner pendant que l'appareil fonctionne ; on peut encore visser des contre-écrous au-dessus des écrous à tête moletée.

Afin d'assurer le fonctionnement périodique des tuyères, on munit l'une quelconque des pièces mobiles de l'appareil, avantageusement les plateaux annulaires *o* (sur lesquels est monté le patron *b*), d'un certain nombre de cames ou de pièces de contact destinées à commander les organes susceptibles de fermer les circuits des aimants susmentionnés et à provoquer, de ce fait, l'ouverture des soupapes à air et à couleur aux moments et pendant le temps voulus suivant le dessin à produire.

Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent un mode pratique de réalisation de cette partie de l'invention ; il consiste



à former dans les plateaux annulaires *o* qui portent le patron *b* un certain nombre de gorges ou rainures *p* à section en queue d'hironde ou en ⊥ et où se disposent les têtes de plusieurs petits boutons *q* servant à fixer les cames *r*, lesquelles ont, de préférence, une section en L. Les plateaux annulaires sont connectés chacun, par des balais *s* et des fils *t*, à l'un des pôles d'une batterie électrique *u* ou d'une autre source d'électricité (il y a un balai et un fil pour chaque plateau). Il y a, de plus, un certain nombre de plots à ressort *v* (isolés du bâti principal de la machine et disposés de façon à venir en contact avec les cames *r* au fur et à mesure de leur passage) qui sont reliés, par des fils *w*, aux aimants *m*, lesquels sont, à leur tour, connectés par des fils *x* au second pôle de la batterie *u*. Il résulte de tout cela que, dans une came, *r* établit, dans sa rotation, le contact, le courant passe dans les enroulements de l'aimant de la tuyère correspondante *a* et attire l'armature *l*, ce qui provoque l'ouverture des soupapes à air et à couleur et la pulvérisation de la couleur sur le papier ou tissu.

Dispositif pour transformer une machine à imprimer les étoffes sur un seul côté en une machine à imprimer sur les deux côtés (*W. Rott et T. Mullen*) B. F. 332048, 13 mai-13 oct. 1903).

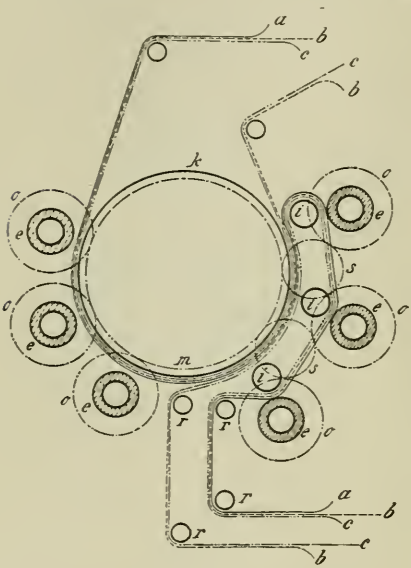
Au lieu d'employer, pour imprimer les deux côtés d'un tissu, les machines duplex coûteuses et demandant un grand emplacement, les auteurs emploient un dispositif s'adaptant à toute machine à imprimer à simple effet.

Cette machine est constituée, p. ex., par le tambour principal *k* et les rouleaux imprimeurs *e* entre lesquels l'étoffe est guidée avec l'entraineur et le doublier. La roue dentée *m*, qui est montée sur l'arbre du dispositif de commande, engrène avec les roues *o* qui actionnent les rouleaux imprimeurs. La transformation de cette machine à imprimer les étoffes sur un seul côté en une machine à imprimer les deux côtés, s'opère à l'aide du dispositif suivant :

Des rouleaux *e'* sont disposés en nombre correspondant en regard des rouleaux *e* de la machine à simple effet. Chaque rouleau *e'* possède sur son arbre une roue de rapport *o'*, possédant le même nombre de dents que les roues de rapports *o*, et ces rouleaux *e'* sont actionnés par la roue dentée *m* du tambour principal, au moyen de roues intermédiaires appropriées *s*.

Les rouleaux de la seconde série qui impriment le second côté de la pièce d'étoffe reçoivent donc un mouvement rotatif ayant la même vitesse que la rotation imprimée aux rouleaux *e* qui impriment le premier côté, tous les rouleaux étant actionnés par la roue dentée principale *m*. Les rouleaux *e'* de la seconde série ont entre eux, comme les rouleaux de la première série, un écartement suffisant pour permettre l'observation constante de l'étoffe pendant l'impression. Les petits tambours *i* constituent les rouleaux presseurs pour les rouleaux imprimeurs *e'*.

Le fonctionnement de la machine est le suivant : La pièce d'étoffe *a* est guidée avec l'entraineur *b'* et le doublier *c'* entre les rouleaux *e'* et les petits tambours *i* pour recevoir l'impression sur l'un des côtés. Du dernier tambour *i*, la pièce d'étoffe *a* est dirigée avec l'entraineur *b'* et le doublier *c'* sur le tambour principal *k* ; un entraineur *b* et un doublier *c*, servant de couverture pour le côté imprimé par les rouleaux *e'*, sont introduits en même temps.



Dispositif pour imprimer les étoffes sur les deux côtés avec une machine à simple effet.

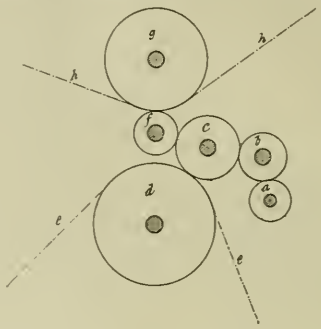
Le tambour *k* amène la pièce d'étoffe aux rouleaux *e* destinés à imprimer le second côté, tandis que l'entraineur *b'* et le doublier *c'* sont détournés sur des rouleaux de guidage appropriés *r*, devant le premier rouleau imprimeur *e*. La pièce de tissu étant imprimée par le dernier rouleau *e*, quitte la machine en vue de son traitement ultérieur.

Lorsqu'on désire utiliser de nouveau la machine pour l'impression simple, il suffit d'éloigner les roues intermédiaires *e*, ainsi que les entraineurs et doubliers servant à l'impression de l'autre côté.

Procédé d'impression sur continu (*C. Schoening Eisengiesserei und Werkzeugmaschinen Fabrik. A. G.*, B. F. 332036, 13 mai-13 oct. 1903).

Le cylindre *a* tourne dans la couleur, et celle-ci est reportée, par le cylindre *b*, sur le cylindre d'impression *c*. La couleur est enlevée en partie du cylindre d'impression *c* par le cylindre gravé *f*, de telle sorte qu'un dessin peut être imprimé par le cylindre *c* sur le continu de papier *e* passant entre ce cylindre et le cylindre d'appui *d* pour le papier. Un cylindre *g* tourne en contact avec le cylindre gravé *f*, et sert d'appui pour un deuxième continu de papier *h*, qui est imprimé par le cylindre gravé *f*.

Au lieu de reporter la couleur, enlevée par le cylindre gravé *f* au cylindre *e*, directement sur une surface à imprimer, on pourrait aussi la reporter sur un cylindre d'impression spécial, qui peut recevoir sa couleur d'une source distincte ; mais, dans ce dernier cas, il faut prendre soin que la deuxième surface d'impression ne soit composée que d'une couche de



faible épaisseur, de manière à être, dans tous les cas, en état de prendre le surplus de couleur du cylindre gravé. Quand il faut que le continu *e* fraichement imprimé soit encore imprimé ensuite avec d'autres couleurs, il faut disposer d'autres cylindres gravés appropriés, qui peuvent tourner soit contre le même cylindre *d*, soit contre les cylindres spéciaux, et qui doivent se trouver avec le cylindre *f* dans le rapport convenable.

BIBLIOGRAPHIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE DER GESPINSTFASERN, 1885-1900, par M. HENRI SILBERMANN (2 vol. 1902 et 1903, chez GERHARD KUTTMANN, Dresde ; chaque volume : broché, 48 fr. ; relié, 52 fr. 50).

Cet ouvrage, qui traite des progrès accomplis dans le domaine de la chimie technologique des fibres textiles de 1885 à 1900, est conçu et exécuté sur le même plan que le traité bien connu de Friedlænder, relatif aux matières colorantes. C'est une revue de presque tous les brevets qui concernent l'obtention des fibres textiles, naturelles ou artificielles, leur blanchiment, l'application des matières colorantes par voie de teinture ou d'impression, l'apprêt, et les divers traitements physiques, chimiques et mécaniques, capables d'améliorer l'aspect ou la nature même de ces fibres, à leurs divers états.

L'ouvrage est divisé en deux parties, la première traitant des Machines et Appareils, la seconde des Procédés et Méthodes. Chaque partie comprend un certain nombre de chapitres, subdivisés eux-mêmes, pour la clarté de l'exposition, en articles spéciaux.

PREMIÈRE PARTIE.

1er chapitre.

Obtention et préparation des fibres textiles.

I. — Fibres végétales (égrenage, rouissage, battage, etc...).
II. — Fibres animales (extraction des corps gras et de la potasse de la laine, traitement des cocons de la soie).
III. — Fibres artificielles.

2e chapitre.

Blanchiment des fibres et opérations connexes.

I. — Opérations préliminaires (flambage).
II. — Traitement par les alcalis.
III. — Lavage et acidage.
IV. — Préparation des liqueurs de blanchiment (blanchiment électrolytique).

3e chapitre.

Teinture des fibres à l'état brut, filé et tissé.

I. — Traitement des fibres à l'état brut et cardé.
II. — Traitement des filés en bobines et canettes.
III. — Traitement de filés en écheveaux.
IV. — Traitement des tissus (appareils à bain circulant, pulvérisation des couleurs).
V. — Préparation des bains de teinture.

4e chapitre.

Impression des tissus et des fils.

I. — Impression des tissus (planches, rouleaux, rouleaux en relief, pochoirs, etc...)
II. — Impression des filés.
III. — Fabrication des rouleaux d'impression.

5e chapitre.

Apprêt des fils et des tissus.

I. — Apprêt des fils.
II. — Opérations préliminaires de l'apprêt des tissus (foulon, carbonisage, etc...).
III. — Opérations chimiques de l'apprêt des tissus (mercerisage, etc...).
IV. — Séchage des tissus.
V. — Opérations mécaniques de l'apprêt des tissus (tondage, etc...).
VI. — Opérations complémentaires de l'apprêt des tissus.
VII. — Opérations finales de l'apprêt des tissus.
VIII. — Préparation des apprêts.

DEUXIÈME PARTIE.

1er chapitre.

Obtention des fibres textiles, élimination des corps étrangers par les agents chimiques, et mise en valeur des fibres par le blanchiment.

I. — Obtention des fibres végétales, en partant des produits naturels (rouissage, action des alcalis, des savons, des sels métalliques, des enzymes, etc...).
II. — Extraction et purification des fibres animales, à partir de la matière brute ou demi-travaillée (emploi des agents chimiques, carbonisage de la laine, décreusage de la soie).
III. — Blanchiment des fibres et opérations préliminaires (lessives, ozone, chlorure de chaux, blanchiment électrolytique, superoxydes, etc...).
IV. — Fabrication des fibres artificielles.

2e chapitre.

Mise en valeur des fibres par l'emploi des matières colorantes.

I. — Emploi dans la teinture et l'impression des couleurs substantives et monogénétiques.
II. — Traitement des fibres par des agents chimiques dont les propriétés s'accordent avec celles des matières colorantes (mordants).
III. — Emploi dans la teinture et l'impression des colorants polygénétiques.
IV. — Production des couleurs sur la fibre par suite de transformations chimiques.
V. — Emploi des mordants et des colorants pour obtenir des effets à plusieurs couleurs, par teinture ou par impression.
VI. — Décoration des tissus, en imprimant par places des corps, qui agissent chimiquement pour produire ou modifier une coloration.

3e chapitre.

Mise en valeur des fibres textiles par l'emploi de corps incolores ou colorés, avec ou sans agents mécaniques.

I. — Traitement des fibres par des agents agissant chimiquement, pour modifier leur aspect extérieur.
II. — Traitement des fibres par des agents qui modifient leurs propriétés.
III. — Traitement des fibres par des corps n'agissant pas chimiquement, mais capables de modifier soit leur aspect extérieur, soit leurs propriétés.
IV. — Traitement des fibres textiles par des agents chimiques ou mécaniques, dans le but d'augmenter la cohésion des fibres (foulon ou feutrage).
V. — Traitement des fibres par des moyens mécaniques, qui modifient leur aspect extérieur.

Dans la deuxième partie de l'ouvrage de M. Silbermann, les subdivisions de chaque chapitre sont précédées d'une étude de l'auteur, où l'historique et l'état actuel de la question se trouvent résumés et clairement exposés. Nous citerons en particulier celle de la page 211, qui se rapporte à la production sur la fibre du bleu d'indigo, des colorants azoïques, du noir d'aniline, des colorants nitrosés, etc... Elle donnera une juste idée de la manière dont l'auteur a su s'acquitter de cette tâche.

Le deuxième volume est dédié à la Société industrielle de Mulhouse « Wiege der Koloristik » que nous traduirons faiblement par « Berceau de la Science du Coloriste ». Ce n'est pas à cette dédicace, mais simplement à la haute valeur de l'ouvrage, qu'il faut reporter la très juste attribution d'une médaille d'argent que le Comité de chimie, dans sa séance du 14 octobre 1903, vient de décerner à M. Silbermann.

* * *

TRAITÉ DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES. par M. DEPIERRE. — 5e PARTIE : **Nouvelles matières colorantes artificielles**, 1 vol. de 610 pages, 145 × 230, avec 400 échantillons dans le texte et figures, 1903. Prix : 40 francs (1).

Dans cette 5e partie de son ouvrage bien connu, M. Depierre examine les nouveaux colorants en les classant par nuances : oranges et jaunes, verts, bleus, etc. Il passe ensuite en revue les mordants récemment proposés ou introduits dans la teinture et l'impression. Les procédés récents sont décrits avec détails (p. 403 à 528) ; un appendice traite de l'application de l'électricité comme force motrice dans les fabriques d'indiennes.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Comité de chimie.

Séance du 9 décembre 1903.

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Léon Bloch, Rob. Bruckmann, Paul Dosne, Georges Forel, Ernest Keller, F.-H. de Niederhæusern, Emilio Noelting, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, Ferd. Oswald : total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Colorants nouveaux pour laine et modification du réactif de Schiff. — Les plis cachetés 1073 et 1079 de M. Prud'homme, portant la date du 6 et du 30 janvier 1899, concernent la préparation de nouveaux colorants pour laine, obtenus en traitant les dérivés diazoïques de certains colorants basiques (fuchsine, safranine, etc.), ou d'amines (nitranilines, benzidine, etc.), par l'acide sulfureux ou l'acide hydrosulfureux, avec ou sans adjonction d'aldéhydes.

Le pli 1079 a, en outre, trait à la substitution de l'acide hydro-sulfureux à l'acide sulfureux dans le réactif de Schiff, qui deviendrait ainsi plus sensible, et à l'emploi, comme nouveaux réactifs des aldéhydes, du diazo de la fuchsine, additionné d'acide sulfureux ou hydro-sulfureux.

Des échantillons de teintures sur laine faites avec un choix de cinq colorants nouveaux, sont soumis aux membres du comité.

L'examen de ces deux plis est renvoyé à M. Nœlting.

Noir d'aniline sur laine avec enlevages de couleur. — M. Pokorny, dans son pli cacheté n° 1056, du 1er octobre 1898, indique le procédé suivant :

Le tissu lavé, savonné, bisulfité et chloré avec 240 lit. eau + 22 lit. chlorure de chaux à 4° B. + 18 lit. d'acide chlorhydrique à 4° B. (degré de ce mélange : 0°,6 B.). Cette opération se fait à la continue, en 15 secondes, dans un jigger *ad hoc*. On lave sur un second jigger, enfin sur une machine à laver et on procède au séchage. Ces opérations sont très régulières.

Foularder 2 ou 3 fois en :

4 000 sel d'aniline.
1 500 chlorate de soude.
2 600 prussiate jaune.

Mettre à 30 lit. avec de l'eau.

Impression des couleurs enlevage. Formule générale :

1 partie couleur.
2 parties sulfocyanate de potassium.
10 parties blanc de zinc pâte 1/1.
20 parties eau d'amidon, avec ou sans acétate de soude.

Colorants employés dans la fabrication des échantillons qui accompagnent le pli : Bleu patenté V, Uranine, Thioflavine, Rhodamines 6G et B extra.

Vaporisage de 15 minutes en doublier humecté. Laver et savonner.

L'examen de ce pli est remis à M. Jacquet.

Enlevage bleu de Prusse sur rouge turc, pli cacheté n° 698, du 10 août 1892 (Bontemps).

Le rapporteur, M. Schmid, n'ayant pas trouvé d'antériorité à ce procédé, propose l'insertion du pli au Bulletin. Il signale, en outre, la possibilité de remplacer, dans cette fabrication, le prussiate rouge par le prussiate jaune et d'obtenir un fond gros vert en ajoutant du plombite de soude dans la couleur d'impression.

Le comité décide l'insertion du pli au Bulletin ainsi que du rapport de M. Schmid.

Hydrosulfite formaldéhyde. — Titrage au moyen de la solution cuivrique ammoniacale additionnée de sulfate de zinc ammoniacal. — L'examen de ce travail est remis à M. Wild.

La séance est levée à 7 heures.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. CRETÉ, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

(1) Envoi franco contre mandat au nom de la *Revue générale des matières colorantes*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 86. — Tome VIII — 1er février 1904

LA TEINTURE DES TISSUS PAR PULVÉRISATION

Par M. Léon LEFÈVRE.

Cette teinture, après avoir été d'abord réservée, semble-t-il, aux tissus de soie, vient d'être appliquée avec succès aux tissus de laine, par MM. Hannart frères, de Roubaix. Bien que ces messieurs, non sans raison peut-être, tiennent leur procédé secret, ils ont bien voulu nous remettre des échantillons de leur nouvelle fabrication; nous sommes heureux de les mettre sous les yeux de nos lecteurs. Comme il n'était pas possible de présenter pratiquement l'échantillon dans toute la largeur de la pièce (1 m. 30), nous avons dû découper celle-ci en huit bandes : il suffira de regarder de haut en bas, successivement de gauche à droite et ensuite de droite à gauche, pour se rendre compte du dégradé obtenu.

Ce dégradé est remarquable par sa douceur et sa régularité, l'étoffe est bien imprégnée et les nuances sont vives; c'est là un très bon résultat qui fait honneur à l'habileté bien connue de MM. Hannart.

Naturellement on peut produire des effets heurtés ou plus violents; l'échantillon de voile, que nous devons également à l'obligeance de MM. Hannart, montre un effet de ce genre.

Il n'est pas sans intérêt, à propos de cette teinture ombrée, de résumer ce qui a été fait jusqu'ici dans ce genre, dans ces dernières années. C'est à M. Cadgène, directeur de la Stuckfarberei de Zurich, que l'on doit le premier document sur cette fabrication. Le brevet français 274791 est du et le brevet allemand sur le même sujet est du 18 février 1898.

D'après M. R. Lepetit (*R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 218), M. Cadgène aurait appliqué son procédé à Lyon, en 1898, pour la teinture des pièces de soie. M. C Knaspstein conteste cette priorité (*R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 336); il aurait lui-même, dès 1895-1896, pratiqué à Crefeld la teinture par pulvérisation. Cela est possible, et il ne faudrait pas probablement faire beaucoup de recherches pour retrouver des procédés antérieurs voisins plus ou moins de ceux de la Stuckfarberei de Zurich. Notre collaborateur signala à ce propos qu'en 1871, Persoz indiquait un moyen de teinture en noir d'aniline par pulvérisation sur un tissu en se servant de solutions de bichromate de potasse et d'un sel d'aniline, et dans un brevet français 270367, du 10 septembre 1897, MM. Wenck et Stoch revendiquent l'emploi de l'aspiration et de la pression pour étendre uniformément sur le papier et la toile les couleurs fondamentales (*R. G. M. C.*, 1898, p. 206). Mais le principe importe souvent peu, la machine est tout.

Quoi qu'il en soit, les brevets de la Stuckfarberei semblent être les documents officiels les premiers en date en ce qui concerne le procédé de teinture ombrée par pulvérisation, procédé appelé par cette Société *spectralographe*. La machine employée [voir B. F. 274791 et addition du 20 juin 1899; add. 1671 du 6 avril 1903 (*R. G. M. C.*, t. **4**, p. 42; t. **7**, p. 338); D. P. 102659, du 18 février 1898 (*R. G. M. C.*, t. **3**, 1899, p. 206); E. P. 4613[98] (*R. G. M. C.*, t. **3**, 1893, p. 299)], se compose d'une partie recevant l'appareil à pulvériser et d'une autre destinée au mouvement du tissu et à son séchage. Le tissu II, venant du rouleau w, passe sur les rouleaux w^1, w^2, w^3 et w^4 et descend verticalement guidé par les rouleaux w^5 et w^6; c'est pendant ce mouvement de haut en bas qu'il reçoit la couleur pulvérisée; il passe ensuite sur le cylindre w^7 chauffé à la vapeur pour se rendre sur un autre cylindre w^8, également chauffé à la vapeur. Entre le passage d'un cylindre à l'autre, il reçoit l'action desséchante d'une grille à gaz V alimentée par la conduite v^2 avec un mélange d'air et de gaz. L'action de cette grille sur le tissu est réglable à volonté par les volets mobiles v^3 et v^4.

L'appareil à pulvériser se compose d'un chariot T T roulant sur des rails et guidé dans ce

mouvement par des tiges fixées. Le chariot supporte une série de réservoirs à bain de teinture F, dans chacun desquels plonge un tube a^1, relié par un caoutchouc a^5 à un tuyau a^3 conduisant à l'injecteur a^1. La branche horizontale a de l'injecteur est reliée au tuyau distributeur recevant de la vapeur ou de l'air comprimé.

L'ensemble de ces appareils est représenté de face par la figure 2. A étant les cuves de teinture, G les tuyaux d'aspiration verticaux des pulvérisateurs et F la conduite de vapeur.

Quand les injecteurs sont en action ils projettent sur le tissu la couleur qu'ils puisent dans les réservoirs, les jets s'épanouissent sur le tissu en forme de cônes, se pénétrant partiellement (fig. 3); il en résulte des bandes parallèles avec des nuances différentes, c'est-à-dire, ombrées, parallèlement aux lisières. Mais, si on donne au chariot un mouvement régulier de va-et-vient, les jets s'éloigneront et se rapprocheront successivement du tissu, et la couleur projetée restant constante comme quantité, s'épanouira sur une surface plus grande de tissu et par conséquent donnera des nuances plus claires qui se fonceront quand le chariot se rapprochera. Il en résultera des effets dégradés dans un sens perpendiculaire aux bandes parallèles ombrées. En faisant varier la vitesse de passage du tissu, on modifie également la façon dont se dépose la couleur.

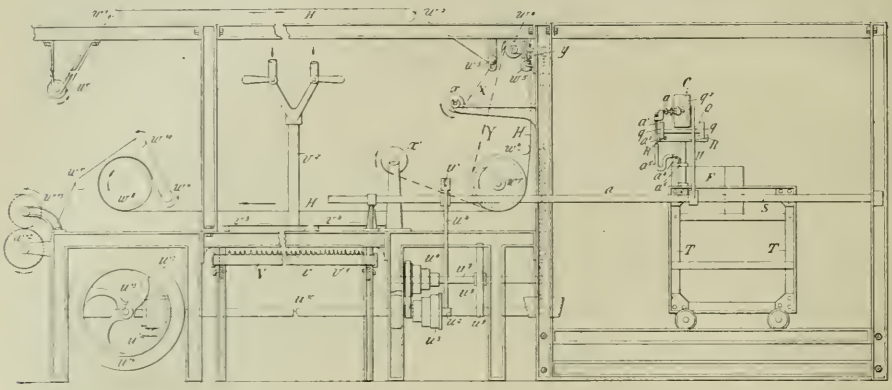


Fig. 1.

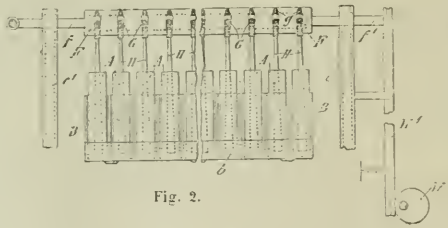


Fig. 2.

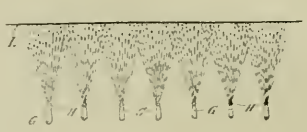


Fig. 3.

Machine Cadgène pour teinture ombrée.

Fig. 1, machine perfectionnée; fig. 2, vue de la rampe des injecteurs ; fig. 3, vue des jets pulvérisateurs.

Également, en diminuant ou augmentant le nombre des injecteurs, en les écartant ou en les rapprochant les uns des autres, en faisant varier la puissance du jet, on obtient encore des effets différents.

Pour arriver à des effets ondulés longitudinaux, il suffit de communiquer aux injecteurs un mouvement de va-et-vient transversal, c'est-à-dire parallèlement au tissu.

Jusqu'ici nous avons supposé les tissus teints avec une seule couleur, mais les bains de teinture étant indépendants les uns des autres, on peut produire des effets multicolores les plus variés et les plus inattendus en employant plusieurs couleurs.

Par exemple, supposons qu'il y ait douze pulvérisateurs dans la largeur du tissu, dans six on mettra une couleur et les six autres en recevront une autre ; ou encore les pulvérisateurs seront divisés en trois séries de couleurs.

Pour obtenir des teintes dégradées, les bains de teinture seront d'intensités différentes ; si l'on veut un dégradé régulier et non pas des effets ombrés, il faut avoir soin que les cônes de projection ne se pénètrent pas.

Mais là ne s'arrêtent pas les effets que l'on

peut obtenir, et ils sont cependant illimités pour ainsi dire; on les varie encore par l'emploi de tissus déjà imprimés ou teints, ou de tissus façonnés. Enfin, il est également possible d'obtenir des effets de réserves par l'emploi de réserves plastiques : mastic, kaolin, etc., ou des effets d'enlevage sur tissus teints.

Les couleurs employées pour la soie et la laine sont généralement des couleurs acides en solution dans l'eau ou dans l'alcool. En ajoutant un peu d'épaississant, on modifie la façon dont la couleur se dépose sur le tissu; l'addition d'acide change aussi le résultat final. Par adjonction de résine ou de gomme laque aux solutions alcooliques, on arrive à produire des couleurs à reflets métalliques.

Sur le même tissu, en lui faisant opérer plusieurs passages, on peut superposer des teintes différentes et compliquer singulièrement les effets définitifs.

En assemblant le degré d'humidité du tissu avec la température de l'air comprimé, quand on emploie celui-ci, on arrive à envoyer sur la pièce un véritable brouillard de couleur dont l'effet est encore tout particulier.

En un mot, les facteurs de ce genre de teinture sont si nombreux et si faciles à modifier, que l'on peut obtenir des effets les plus variés et les plus curieux sans aucune difficulté.

Là cependant ne finissent pas les applications: on peut aussi, par ce procédé, arriver à des effets d'impression par l'emploi, devant le tissu, de *caches* découpées, soit en métal mince, soit en papier huilé. Ces formes découpées peuvent rester immobiles, ou suivre le mouvement du tissu, d'où de nouvelles et considérables variétés d'effets possibles.

Notre rédacteur avait donc raison de dire, dès 1899 (*R. G. M. C.*, 1899, p. 206), que ce procédé était très intéressant, mais il émettait un doute sur la solidité des colorants ainsi fixés. Ce doute avait peut-être alors sa raison; aujourd'hui, avec les progrès réalisés, on obtient des teintes aussi solides et même plus solides que par tout autre procédé.

Depuis le brevet Cadgène, d'autres ont surgi; leur intérêt réside dans les dispositifs mécaniques revendiqués par leurs auteurs.

Dans le brevet français 285133 (*R. G. M. C.*, t. **3**, 1899, p. 298), M. Duverger décrit un projecteur disperseur résultant de la combinaison d'un tube souffleur *b* avec un tuyau *a*, amenant le liquide tinctorial d'un réservoir supérieur sous une faible pression.

Ce tuyau *a* est muni d'une tige *k*, servant à

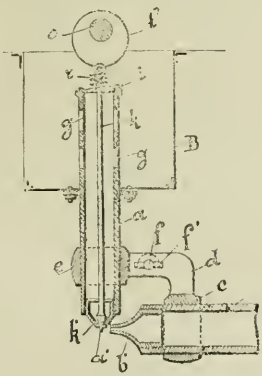


Fig. 4.

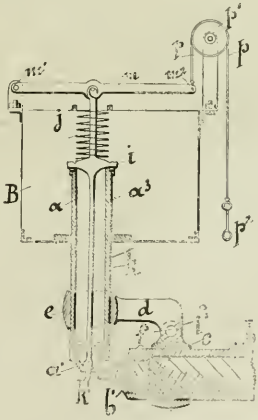


Fig. 5.

Projecteur disperseur Duverger avec obturateur.
Fig. 4, coupe; fig. 5, autre disposition.

déboucher l'orifice de sortie ou à l'obstruer. Le mouvement de cette tige se fait mécaniquement (fig. 5).

Les tuyaux *a* et *b* sont montés sur un support *d*, soit d'une façon rigide, soit d'une façon articulée, pour pouvoir prendre une inclinaison quelconque. M. Duverger met un certain nombre d'aspirateurs en ligne, et il pulvérise sur le tissu la couleur sous des angles variables. Il préconise aussi la pulvérisation en chambre close, dans laquelle circule le tissu. Le point commun avec le procédé de Cadgène paraît être l'emploi d'un projecteur injecteur, car l'auteur ne revendique pas d'effets ombrés ou analogues.

Mme Varloud (B. F. 324068, 30 août 1902, *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 182) emploie un pochoir sans fin sur lequel sont collés des dessins quelconques, et que l'on peut tendre par des rouleaux E' (fig. 6). Le tissu à traiter est maintenu contre le pochoir par une bande en caout-

choue sans fin H. Au-dessous du pochoir, se trouve une série de pulvérisateurs montés sur un tube *b* et alimentés d'air et de couleur par les tubulures 2 et 3. Ces pulvérisateurs sont

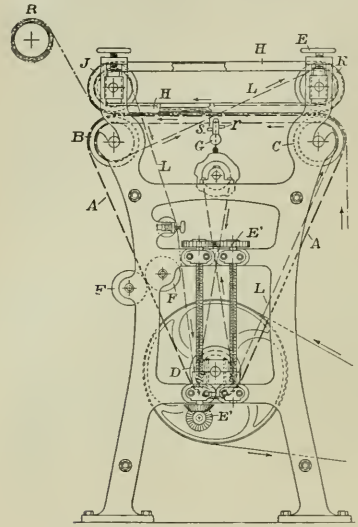


Fig. 6. — Machine Varloud pour imprimer les tissus par pulvérisation.

munis d'aiguilles obturatrices mues par des cames correspondantes au dessin; il y a donc arrêt ou pulvérisation, selon qu'il est nécessaire, d'après les motifs du dessin.

Le tissu imprimé par pulvérisation est séché dans une chambre chaude.

Dans le brevet français 328714 (*R. G. M. C.*, 1903, p. 342), M. Burdick arrive à un résultat analogue au précédent, en faisant passer le papier ou le tissu entre un tablier *l* et un patron découpé *e* (fig. 7). Le patron et le tissu sont animés tous deux d'un mouvement de rotation, et ils reçoivent la couleur pulvérisée par les tuyères *vv*.

Celles-ci sont différentes des pulvérisateurs ordinaires : l'air comprimé circule dans l'espace annulaire 14, passe dans la chambre 6, se rend dans la chambre 7, et s'échappe par la tuyère formée par l'enveloppe *x*; le liquide venant du réservoir 17 circule dans le tube 13, descend dans l'enveloppe *y*, et est entraîné par l'air comprimé sous forme de fine poussière. Les orifices des tuyères sont commandés par des tiges 1 et 8, et on règle à volonté la sortie du liquide à l'aide des écrous 2 et 10 maintenant les tiges.

Là encore, il n'est pas question d'effets ombrés; l'auteur se propose d'envoyer la matière colorante pulvérisée soit directement sur le tissu, soit en interposant entre celui-ci et le jet un

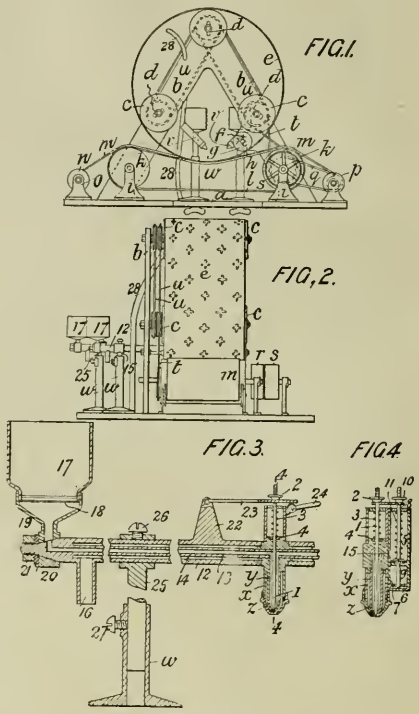


Fig. 7. — Machine Burdick pour imprimer par pulvérisation.

1, élévation; 2, vue de face; 3 et 4, coupe transversale d'une tuyère et pièces accessoires.

patron découpé pour obteuir des dessins sur tissu ou sur papier.

Dans une addition 1818 du 12 mai 1903, l'auteur fait fermer ou ouvrir les tuyères à l'aide de cames, comme dans l'appareil Varloud. Mais ces cames viennent périodiquement en contact avec des plots communiquant à des électro-aimants qui, lors de la fermeture des courants, agissent sur la tête de la tige des tuyères; le courant fermé, la tige retombe, ramenée par un ressort.

Tel est l'état de la question; comme on le voit, deux séries de résultats ont été obtenues : la teinture en teintes dégradées et ombrées, réalisée par le procédé de Cadgène, et la teinture unie ou avec réserves, pratiquée de différentes façons par plusieurs auteurs.

LA PRODUCTION DES ARTICLES BLEUS, ROUGES OU RÉSERVÉS AVEC LES COLORANTS SULFURÉS

Par M. A. SANSONE.

Dans mon article paru dans le numéro d'août 1902 de la *Revue*, page 176, j'ai traité la question générale de l'application des colorants au soufre ou sulfurés dans l'impression des tissus de coton.

Depuis lors, il y a eu un certain progrès à cause des nombreux produits de la même classe qu'on a introduits dans l'industrie et notamment par l'application des procédés de rongeage et de réserve, qui, étudiés déjà dans le temps, ont eu, notamment pour les bleus, une application assez étendue.

La fabrication des matières colorantes sulfurées a enrichi l'industrie de plusieurs produits très intéressants et l'emploi de ces couleurs dans l'impression du coton, qui n'aurait pas été possible il y a à peine quelques mois, est devenu maintenant possible et même avantageux.

Les bleus, qui du reste ont eu déjà un accueil favorable dans la teinture du filé et des tissus de coton, se montrent spécialement adaptés pour la fabrication des tissus imprimés et ceci est facile à concevoir par les remarques qui vont suivre.

M'étant occupé dans ces dernières années de prédilection de l'emploi des produits sulfurés, en général dans la teinture et l'impression, mon intention a été attirée dans ces derniers temps sur les bleus Immédiat Indone de la maison Cassella (1) qui me paraissent très bien adaptés pour l'impression, non seulement à cause de leur solidité à la lumière et aux lavages, mais à cause aussi de la vivacité des nuances qui approchent et même surpassent celles obtenues avec l'indigo, soit naturel ou artificiel.

Ces bleus sulfurés ayant été mon objet spécial d'étude, il me sera permis d'en dire quelques mots sur leur application en impression.

Dans l'article mentionné plus haut, je considérais bien avisés les chimistes-coloristes de la maison Cassella, de s'occuper de manière spéciale de l'étude des procédés de rongeage et de réserve des couleurs au soufre, et les résultats qu'ils ont obtenus depuis ont donné raison à mes prévisions.

La question de l'emploi des bleus sulfurés en impression est d'autant plus intéressante que jusqu'ici les articles bleus solides étaient obtenus toujours par l'emploi de l'indigo naturel ou synthétique, qui jouissait réellement d'un monopole pour ces articles, car ils ne pouvaient pas être substitués par d'autres produits.

En Italie, où la production des articles bleus indigo est très importante, et où, dans ces derniers temps, l'indigo naturel a été entièrement substitué, dans les grands établissements d'impression, par le produit artificiel ou synthétique, l'« indigo pur » de la Badische ou de Meister Lucius, la question de pouvoir employer les immédiats indones pour la production de ces articles devient de la plus haute importance.

Et nous sommes à nous demander si nous ne sommes pas à la veille d'un autre changement ou d'une autre révolution dans l'industrie pour la production de ces articles.

Le fait que ces deux grandes maisons productrices de l'indigo synthétique ont énormément augmenté leur production de ce produit et que la Badische ait même augmenté son très large capital par plusieurs millions (15 millions) de marks, justement en vue de l'augmentation de la fabrication de l'« indigo pur » démontre dans les deux maisons non seulement un grand esprit d'entreprise, mais aussi une grande foi et une grande confiance dans le futur de l'emploi de l'indigo synthétique. Je crois que cette confiance est complètement justifiée pour l'emploi du produit dans la teinture de la laine, notamment pour les draps militaires, mais je ne puis en dire autant pour l'impression du coton, pour la production des articles bleus rongés ou réservés en blanc ou en couleurs. Dans cette branche, on peut bien douter que l'indigo puisse garder toujours le monopole dont il a joui jusqu'ici.

Les bleus sulfurés, les immédiats indones, et les autres bleus de cette même classe, d'autres maisons, ont déjà trouvé un emploi étendu dans la teinture de coton en pièce et spécialement des filés de coton destinés au tissage des articles solides ou grand teint, pour lesquels l'indigo était considéré comme impossible à remplacer.

Les bleus obtenus par les indones immédiats et notamment par la marque R, possèdent une bonne et franche nuance bleue (1) qui, dans certains cas, est même plus vive que celle produite par l'indigo.

Il est intéressant de noter que les meilleurs résultats obtenus en impression sont obtenus avec les mêmes méthodes qu'on a employées pour l'indigo par réserve ou par rongeage ; cependant la méthode de Camille Kochlin, du rongeage par l'acide chromique, ne peut s'appliquer aux colorants sulfurés, pour le moins à ceux connus jusqu'ici.

La méthode au chlorate est celle qui a donné le meilleur résultat pour le rongeage de ces bleus.

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 247.

(1) Voir éch. n° 64, t. **7**.

Pour la production des articles bleus à dessins blancs ou colorés, commençons par la

Méthode par réserve.

Dans ce cas, on imprime sur le tissu une couleur réserve qui empêche le colorant de se fixer sur les endroits du dessin qui doit rester blanc, ou d'une couleur différente, du fond bleu.

La réserve se prépare de la même manière qu'elle serait préparée pour l'indigo, soit par l'emploi du sulfate de plomb, soit par le moyen du blanc de zinc et du sulfate de zinc, mélangés ensemble et épaissis avec la gomme.

On sait que dans la fabrication des articles bleu indigo, la méthode par réserve n'est pas aussi employée de nos jours qu'elle était employée jadis, et elle a été remplacée par la méthode du rongeage à l'acide chromique qui donne un blanc meilleur et des dessins à contours beaucoup plus précis et plus nets.

Cependant, on aurait tort de croire que la méthode par réserve ait été complètement abandonnée et aussi que la cuve Champagne pour l'indigo soit une chose seulement historique et tout à fait du passé. En Italie, par exemple, quoique les grands établissements aient tous adopté les méthodes les plus nouvelles et qu'ils travaillent exclusivement avec l'indigo synthétique ou « indigo pur » et rongeant par le procédé à l'acide chromique ; toutefois la cuve Champagne et les vieilles réserves se trouvent encore dans quelques petits établissements.

Il ne serait pas du tout étonnant que l'emploi des colorants sulfurés puisse faire revivre et développer la méthode par réserve. Le principe d'application de cette méthode repose sur l'emploi d'un moyen mécanique comme l'emploi du sulfate de plomb, et d'un sel chimique comme le sulfate de cuivre, qui empêchent la fixation du colorant sur les endroits imprimés avec la réserve.

La maison Cassella, comme on sait, a breveté l'emploi du sulfate de zinc et du blanc de zinc, comme s'adaptant bien aux réserves, pour les couleurs sulfurées.

La recette suivante peut être prise comme base :

Réserve blanche.

250 gr. de pâte de blanc de zinc 1 : 1 ou la même quantité de pâte de kaolin.
300 — de sulfate de zinc, le tout épaissi avec
450 — d'eau de gomme 1 : 1.

L'impression de cette réserve n'offre aucune difficulté. On imprime, sèche à une chaleur modérée et on procède à la teinture qui, en réalité, n'est qu'un foulardage ou un plaquage, et qui, par conséquent, doit être exécutée très rapidement en évitant le frottement trop prononcé pour empêcher le bain de teinture de pénétrer sous la réserve et salir ou gâter le blanc.

Pour la teinture, on peut aussi se servir d'une petite cuve à roulette avec rouleur-presseur, mais les meilleurs résultats s'obtiennent en employant un foulard. Inutile d'observer que soit ce dernier, soit la petite cuve à roulette, ne doivent avoir aucune partie en cuivre ou laiton et que les tuyaux de vapeur doivent être en fer.

Les nuances claires doivent se faire à froid ; pour les nuances foncées, la température ne dépassera pas 79° ou tout au plus 80°.

Le foulardage ou teinture devra être aussi rapide que possible, de une à deux minutes. Le cylindre inférieur du foulard devra être bien recouvert d'étoffe de coton et être immergé dans le bain.

Le bain de foulardage sera préparé à peu près comme suit :

25 à 30 gr. indone immédiat R.
25 à 30 — sulfure de sodium.
30 — carbonate de soude.
2 — huile pour rouge.
par litre de bain auquel on ajoute :
1 000 gr. solution adragante 65 : 1 000.

L'épaississement a pour but de donner une certaine consistance au bain pour l'empêcher de pénétrer à travers la réserve.

Il faut un peu d'expérience pour bien arranger les proportions de la couleur réserve, il faut aussi que la gravure du cylindre soit assez profonde, et la réussite dépend aussi de la rapidité du foulardage, ou teinture, et aussi de la pression qu'on donne au tissu par les cylindres-presseurs.

On peut, à la rigueur, se passer aussi d'ajouter la solution d'adragante au bain de foulardage, ou même la remplacer par un autre épaississant.

Après le foulardage, on fait passer le tissu sur des cylindres pour l'exposer à l'air, afin de réoxyder le bleu qui, dans le bain de foulardage, est à l'état réduit.

Il faut ensuite laver, passer en bain légèrement acide, préparé avec 5 gr. d'acide sulfurique par litre, laver, savonner et sécher.

Dans ces derniers temps, plusieurs coloristes se sont occupés des réserves sous bleu indigo, et la question mérite certainement plus d'attention, maintenant que par le moyen des bleus sulfurés on peut facilement produire des articles grand teint à fond bleu, avec dessins blancs ou colorés, par un procédé aussi simple que celui qui vient d'être décrit.

Dans le vieux système de réservage, dans la cuve à indigo, le blanc, rarement, peut être obtenu parfait, car, par les différents passages dans la cuve, la liqueur pénètre plus facilement à travers la réserve et salit plus facilement le blanc, et pour le moins le teint légèrement, et l'effet est en partie gâté.

Par l'emploi des bleus indones immédiats, un seul passage en foulard suffit pour obtenir le bleu et, par conséquent, le bain colorant met moins de temps pour pénétrer à travers la réserve.

Il y a donc, par ce procédé aux couleurs sulfurées, beaucoup plus de chance et de possibilité d'obtenir des dessins plus nets et avec les contours plus décidés, et en même temps avec un blanc meilleur.

Le travail est aussi plus rapide et plus facilement contrôlable.

Je répète que la question de réservage des blancs sous les bleus sulfurés, en général et par l'emploi des indones immédiats, mérite bien l'attention des coloristes et industriels. Dans une époque où on peut rendre le tissu absolument imperméable à l'eau, il ne doit pas être difficile d'appliquer de telles réserves, de sorte qu'on puisse réserver absolument le blanc, de manière qu'il ne soit pas du tout gâté ou taché.

Du reste, par le procédé breveté par la maison Cassella, on peut obtenir des blancs qui sont assez purs et beaux pour être facilement acceptés par le commerce.

Méthode par rongeage.

Ici aussi, les bleus immédiats indones donnent de bons résultats industriels.

La teinture du bleu se fait à la manière ordinaire, soit au jigger, soit à la cuve continue à roulette avec emploi de sulfure de sodium, soude caustique, huile pour rouge et addition de sel marin ou de sulfate de soude, comme d'habitude pour les colorants sulfurés.

Le rongeant se prépare comme suit :

70 gr. kaolin, broyé finement avec
70 — d'eau, puis ajouter solution de
175 — chlorate de soude dans
240 — britishgum ; chauffer le tout à 60°C., puis ajouter
125 — acide tartrique en poudre très fine et, après refroidissement,
70 — solution de ferrocyanure d'ammonium à 25° B.

1000 gr.

Le ferrocyanure d'ammonium se prépare avec :

1 k. de ferrocyanure de potassium dissout à l'ébullition dans
1 lit. d'eau et y ajouter
100 gr. sulfate d'ammonium cristallisé.

Refroidir et séparer des cristaux de sulfate de potasse par décantation et filtration de manière que la solution soit complètement libre de petits cristaux.

Par précaution la couleur avant l'impression devra être aussi bien tamisée.

Imprimer, sécher à une température modérée, vaporiser au Mather-Platt à 98-100° C. pendant 1-3 minutes, ou un peu plus au besoin.

Il faut employer la vapeur sèche pour avoir le dessin avec le contour bien net et franc.

Dans la pratique, on suivra l'une ou l'autre méthode, par réserve ou par rongeage, selon le cas et les articles de fabrication.

Par rongeant on peut obtenir un blanc plus beau dans la plupart des cas ; cependant, même par réserve, le blanc est bon et suffisamment beau pour répondre aux demandes de la consommation.

Il est très intéressant de noter combien le besoin de perfection dans le travail d'impression, et en particulier l'exigence d'un blanc parfait et d'un dessin soigné, ont augmenté de nos jours.

On n'a qu'à comparer, par exemple, les articles bleus réservés ou rongés tels qu'on le voit encore dans les livres ou ouvrages sur l'impression, par exemple celui de Crookes : *Dyeing and Calico Printing*, publié en 1874, pour se convaincre que dans ce temps-là on acceptait, en général dans l'industrie et le commerce, des blancs qui seraient difficilement acceptés aujourd'hui.

Dans mon ouvrage : *Printing of Coton Fabrics*, publié en 1887, on trouve dans les échantillons d'articles indigo des blancs bien meilleurs et dans quelques échantillons aussi un blanc parfait, tandis que dans la traduction française de mon propre ouvrage : *L'impression des tissus de coton*, sur deux des échantillons qui représentaient les articles courants alors, et qui, du reste, sont courants encore aujourd'hui, le blanc est loin d'être celui qu'on peut obtenir, soit par rongeant ou par réserve, avec les bleus indones immédiats.

Jusqu'ici je me suis occupé du blanc réservé ou rongé, qui est le plus difficile à obtenir ; je compte, dans une future occasion, m'occuper aussi des réserves et rongeants en couleurs pour ces mêmes articles.

TEINTURE DE LA NACRE, DE L'IVOIRE, DE L'IVOIRE VÉGÉTAL, DE LA CORNE ET DES MATIÈRES ANALOGUES (1)

Par M. B. SETLIK.

La teinture des objets en nacre, ivoire végétal, corne, ivoire, etc., présente de nombreuses difficultés, en raison de la dureté et de la densité de ces corps, qui ne possèdent pas de loin l'affinité pour les colorants du bois et de la paille.

La *nacre*, en particulier, se teint très difficilement. Généralement on teint les objets tout fabriqués, comme les boutons par exemple, parce que la nacre ne peut se teindre en

(1) *Färber Zeitung*, 1903, p. 381 et 397.

couches épaisses sans que son éclat s'en ressente : de plus, les objets tirés de nacre teinte à l'avance ont souvent les bords mal teints. Quand on teint la nacre, ce sont les parties brutes et défectueuses qui se teignent les premières ; les bords des boutons, les fissures, etc., prennent mieux la couleur, de sorte que ces parties sont déjà foncées avant que la surface brillante ne soit teinte. La nacre est assez sensible à l'action des agents chimiques ; si l'on veut éviter de nuire à l'irisation et à l'éclat de la matière, il faut employer des bains tièdes, faiblement acides, et la durée de la teinture doit être aussi courte que possible.

La nacre est composée de feuillets microscopiques, tendres, disposés en couches superposées, formées pour la plus grande partie (90 à 98 %) de carbonate de chaux, et pour le reste de carbonate de magnésie et de phosphates. Les éléments minéraux sont imprégnés d'une substance azotée, la conchioline. L'irisation, spéciale à la nacre, est due aux alternances des couches de substance minérale et organique, et à la transparence variable des feuillets de la nacre. On connaît un grand nombre de coquilles qui donnent de la nacre, et, pratiquement, on distingue diverses sortes de nacre d'après leur qualité, leur force, leur éclat, leur couleur, et leur manière de se comporter avec les matières colorantes. (Nacre d'Égypte, de Macassar, de Manille, de Lingah, de Tahiti, d'Aucland, etc.)

La nacre, la corne, l'ivoire végétal, etc., doivent, comme les fibres textiles et les tissus, être dégraissés, débarrassés des impuretés, et même blanchis pour les nuances délicates, avant la teinture. A cet effet, on lavera à la benzine, à l'éther ou au sulfure de carbone, séchera bien, puis passera en ammoniaque, carbonate de soude ou de potasse (3 à 5 % : la soude caustique attaque certaines espèces de nacre. On rince à l'eau, en évitant le contact des doigts.

La teinture des objets en nacre doit se faire à froid ou vers 50°-60° ; il est préférable de rester longtemps dans un bain pas trop chaud, que de hâter la teinture par l'ébullition. L'affinité de la nacre pour un colorant donné dépend de la nature de la nacre et de celle du colorant. Certaines matières colorantes, comme la chrysoïdine, teignent presque instantanément, tandis que d'autres, comme la quinoline et la tartrazine, ne teignent que très lentement et faiblement. Pour ne pas nuire au brillant de la nacre, il suffit que la matière colorante se dépose dans les fissures, les fentes, et entre les feuillets de la nacre, ce qu'il est facile de constater avec une loupe grossissant vingt fois.

La matière organique se teint d'abord à l'ordinaire, et la matière minérale ensuite ; celle-ci forme des laques avec beaucoup de colorants et les nuances obtenues ne sont pas transparentes.

On peut teindre la nacre avec des matières colorantes, en solution aqueuse ou alcoolique, ou bien avec des laques colorées translucides.

Certains fabricants mordancent au préalable la nacre à teindre en couleurs d'aniline avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, dans le but de rendre la teinture plus solide. On plonge les objets en nacre dans un bain renfermant 40 gr. de nitrate d'argent pour 1 litre d'ammoniaque, les y laisse quelques jours, puis les expose à la lumière diffuse. On peut renforcer la teinture avec de l'acide pyrogallique. Pour obtenir le *noir naturel*, on soumet encore les objets humides à l'action de l'hydrogène sulfuré.

On obtient à peu près le même résultat en traitant la nacre par une solution de cuivre ammoniacale, puis par le sulfhydrate d'ammoniaque ou l'hydrogène sulfuré. La couleur ainsi formée n'est pas un noir, mais un gris ardoise. L'action de la teinture d'iode, étendue d'alcool, donne un brun.

On emploie aussi le carmin d'indigo (5 gr. dans 100 gr. d'eau bouillante) pour obtenir un bleu, qu'on convertit en vert au moyen de l'acide picrique. La racine de curcuma sert à obtenir un jaune. Un brun bon marché et beau se prépare avec le permanganate de potasse, à froid ou à chaud.

Parmi les colorants artificiels, ceux qui teignent le plus vite et se combinent aussi presque dans le même temps avec les éléments non organiques de la nacre, sont les colorants basiques. Les colorants acides, au contraire, teignent d'abord la matière organique, comme on le reconnaît à l'examen microscopique. Avec les colorants acides on peut teindre sans aucune addition au bain, bien qu'il soit indiqué d'y ajouter un peu d'acide acétique pour dissoudre le colorant. Avant la teinture, il faut bien laver la nacre : on dissout 1 à 3 % de matière colorante dans l'eau, chauffe vers 50°-60° et laisse les objets à teindre dans le bain, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance cherchée.

Les colorants teignant bien la nacre en bain neutre sont les suivants Vésuvine, Brun, Bismarck, Brun pour cuir, Jaune pour cuir, Phosphine, Auramine, Fuchsine, Bleu Victoria, Bleu méthylène, Gris méthylène G et NO, Bleu marine (M. L. B), Violets méthyle 2R, 6B, R, Violet cristal, Vert brillant, Vert malachite, Safranine, rhodamines B, 5B, G. Avec le bleu Victoria, la Rhodamine, le bleu d'indoïne BB, la rubine, le vert brillant et le vert Guinée, on teint rapidement en ajoutant 2 % d'alun.

Pour teindre avec les colorants acides, on les empâte avec de l'acide acétique et les dissout dans l'eau chaude. Souvent on favorise la teinture par une addition d'acide oxalique, 2 à 3 gr. par litre. Cette addition est particulièrement favorable pour le Rouge solide A, le Bleu marine, les Ponceaux R et 3R, le Bleu pour coton et le Jaune azo. Parmi les colorants

acides, les plus recommandables sont le Vert acide, le Vert Guinée, la Fuchsine acide, les Violets acides N, 5B, 6B, le Bleu à l'eau, le Bleu de Lyon, le Bleu naphtol, le Rouge solide, les Ponceaux 2R, 3R, l'Orangé II, la Mandarine, le Jaune solide, le Bleu solide, l'Induline. Les Eosines, l'Erythrosine, le Rose Bengale tirent bien, la Nigrosine très bien, tandis que le Jaune de quinoléine et la Tartrazine ne sont pas d'un emploi avantageux ; les essais avec l'Uranine ont de même échoué.

En associant la fuchsine et le vert malachite on obtient des nuances allant du brun au noir. La fuchsine et le brun Bismark donnent un Bordeaux. Pour produire un beau noir à reflet vert on teint d'abord avec du vert malachite ou du vert acide, puis avec de la nigrosine.

La chrysoïdine ou le brun Bismark, associés au bleu solide ou à la nigrosine, donnent de jolis beiges, allant jusqu'au Havane. Parties égales de Rhodamine B et d'Orange II donnent un beau rouge brillant.

La teinture avec les couleurs à mordants donne généralement des nuances ternes et peu brillantes. Les colorants les meilleurs sont les Rouges d'alizarine PS et W, le Bleu d'alizarine W, le noir d'alizarine W, le brun d'anthracine W, l'orange d'alizarine W. On teint en présence d'huile pour rouge et d'ammoniaque, ou simplement avec ammoniaque. La teinture en cuve d'indigo au zinc ne réussit pas bien ; les résultats sont meilleurs avec le carmin d'indigo.

On a obtenu de bonnes nuances par l'action prolongée de corps qui se colorent à l'air, tels que le paraphénylène-diamine, la dioxynaphtaline et le pyrogallol ; on mordance préalablement en solution ammoniacale de cuivre ou en pyrolignite de fer. On peut aussi employer les colorants directs, mais les nuances obtenues ne sont pas particulièrement brillantes et la nacre est souvent attaquée par le bain alcalin : ces colorants se prêtent mieux à la teinture de l'ivoire et de l'ivoire végétal.

La teinture de la nacre en solution alcoolique est assez limitée et ne donne pas des nuances aussi solides qu'en solution aqueuse. On emploiera l'éosine, la nigrosine, l'acide picrique, le bleu d'aniline, le violet méthyle, la chrysoïdine, le vert lumière, la safranine, le noir pour laque 58, le jaune Auriol, etc.

L'ivoire végétal (corusco, corozo) est constitué par les semences de quatre sortes de palmiers (*phytelephas*) et provient surtout de l'Amérique. Ces semences ont la forme et les dimensions des œufs de pigeon ou de poule. Au blanchiment, au mordançage et à la teinture, l'ivoire végétal se comporte comme le jute et la paille. Il se teint très rapidement, et même en plaques épaisses ; il suffit d'une journée pour que la teinture ait pénétré de part en part.

Avant la teinture, les objets en corozo doivent être, si c'est nécessaire, dégraissés à la benzine, puis passés dans une solution de carbonate de potasse à 5 %. Les solutions alcalines, et en particulier les alcalis caustiques, teignent l'ivoire végétal en jaune : aussi faut-il, surtout quand on veut produire des nuances claires, le laver soigneusement à l'eau. On le passe ensuite dans une solution d'acide oxalique à 2 ou 3 %. Il est bon aussi, avant la teinture, de plonger quelques secondes les objets dans de l'acide sulfurique concentré, puis de les laver à fond. L'acide oxalique blanchit l'ivoire végétal et augmente son affinité pour les colorants.

Pour les nuances claires la teinture se fait, sans aucune addition, à froid ou à tiède ; pour les nuances foncées, elle se fait à chaud. Les colorants à employer sont : Fuchsine, Éosine, Rhodamine, Vert malachite, Vert méthylène, Vert Guinée, Safranine, Brun Bismark, Chrysoïdine, Bleus naphtol B et V, Bleu méthylène, Bleu marine, Jaune azo, Orangé II, Mandarine, Noir pour jute, Noir pour paille, etc.

Les couleurs suivantes, avec addition de 2 % d'alun et de 2 % d'acide acétique, teignent rapidement : Induline, Bleu solide, Bleu solide pour coton, Rouge brillant 2R. Avec l'alun seul : Nigrosine, Ponceau RA, Rhodamine, Bleu indoïne B, Phloxine, Orangé X.

Avec addition de 2 % d'acide oxalique : Rouge solide, Écarlate pour jute, Écarlate crocéine. En n'employant que l'acide acétique, on teindra avec : Jaune indien, Thioflavine, Éosine, Érythrosine, Ponceaux R et BR, Orange au tannin, Noir pour coton, Bordeaux B, Gris méthylène nouveau G et ND, Bleu à l'eau, Brun solide, Écarlate Victoria.

Les colorants directs pour coton teignent très bien le corozo, en bain tiède. La teinture se fait sur bain neutre ou faiblement alcalin à froid ou à chaud, avec un peu de sulfate de soude ou de sel marin. Le bain doit être concentré et pour les nuances foncées on emploie 3 % de colorant. On peut remonter les colorants directs avec des colorants basiques. Les essais ont porté sur : Bleu Columbia, Chrysophénine, Orange brillant, Noir Zambèze, Catéchine diamine, Bleu pur diamine, Bleu diamine, Rouge diamine, Bordeaux diamine, Écarlate diamine, Noir diamine F.

On peut encore citer, comme recommandables, les mélanges suivants : Thioflavine et Jaune indien en solutions très étendues, pour produire un jaune paille, l'Azoflavine avec de petites quantités de ponceau pour faire un maïs, la Thioflavine et le vert brillant, ou bien le vert diamine et la thioflavine, ou encore le vert diamine mélangé à la nigrosine pour obtenir diverses nuances de vert, la chrysophénine et le noir Zambèze ou l'Induline pour les tons Olives, l'Orange brillant et la Nigrosine pour un brun foncé, le brun Bismarck et le bleu méthylène pour la nuance Havane, le bleu diamine et le bleu méthylène pour les bleus, le carmin d'in-

digo ou le bleu diamine avec le vert malachite pour bleu gendarme, etc.

Les couleurs acides ne teignent pas l'ivoire végétal aussi régulièrement et ne tirent pas aussi vite que les colorants basiques. En solutions étendues et froides ils donnent de jolis effets, comme les mouchetures du bois. En mordançant avec les sels de fer et de cuivre seuls, les matières tannantes, renfermées dans l'ivoire végétal produisent toute une série de jolies nuances mode ; on peut aussi faire intervenir, après le mordançage, le pyrogallol et le tannin. Avec des solutions concentrées des sels métalliques et de ces derniers corps, on obtient des teintes brun foncé et noires, surtout si on fait agir longtemps les réactifs.

En mordançant avec une solution d'iodure de potassium à 8 % et traitant ensuite quelques heures avec une solution de sublimé à 2,5 %, on obtient des nuances roses. On peut aussi teindre l'ivoire, l'ivoire végétal et la corne au moyen des sels d'or. Les objets sont plongés dans une solution étendue de chlorure d'or, puis traités par l'acide oxalique; ils sortent colorés en rose plus ou moins foncé, ou en gris bleuâtre, solides à la lumière et aux acides. Si l'on chauffe, on obtient un rouge à reflet métallique. Ce procédé s'emploie surtout pour produire sur ivoire ou sur corne des ornements ou des inscriptions, au moyen d'un coin fortement chauffé.

Après teinture, les objets sont rincés à l'eau et séchés dans de la sciure de bois. Il est bon ensuite de les enduire de vaseline et de les frotter avec de la sciure de bois sèche : cela augmente leur brillant et prévient le dégorgeage de la couleur.

Sous le nom d'*ivoire*, on comprend les défenses d'éléphants et les défenses fossiles du mammouth. Le meilleur ivoire est l'ivoire indien, qui provient du Siam et de Bombay. On distingue l'ivoire mou, d'un blanc laiteux, qu'on tire principalement de Zanzibar et d'Égypte, et l'ivoire dur de la côte orientale d'Afrique (Angola, Gabon), qui est translucide et d'un blanc verdâtre. Le premier sert à la confection de peignes, de claviers, etc.; le second s'emploie surtout pour les objets sculptés. L'ivoire renferme de 50 à 60 % de composés minéraux (carbonates et phosphates de chaux et de magnésie) ; le surplus se compose de substances organiques azotées. L'ivoire est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique ; il est aussi sensible aux alcalis.

L'ivoire fossile, dont la Sibérie fournit annuellement jusqu'à 20 000 k. atteint une longueur de 3 m. et un poids de 100 k. Il n'est pas de beaucoup inférieur à l'ivoire des éléphants actuels, abstraction faite des fentes qu'il peut présenter. Les dents de morses (Alaska) s'emploient aussi comme ivoire : elles renferment une sorte de moelle jaunâtre, pèsent au maximum 3 k. et ont une longueur de 60 cm. Les dents d'hippopotame sont très dures, intérieurement blanches, avec une enveloppe colorée, qui demande à être polie. Les dents de narval sont très recherchées ; celles de cachalot sont un peu jaunâtres, petites et solides.

Les *os* ressemblent fort à l'ivoire, mais renferment plus d'éléments minéraux et sont moins denses : ils se laissent plus facilement blanchir et teindre. Les os de bêtes jeunes renferment de 45 à 50 % de substance cartilagineuse ; ceux des bêtes âgées n'en contiennent plus que 25 à 30 %. Le reste est constitué par les éléments minéraux, à part 2 à 3 % de corps gras, qu'on enlève par l'action prolongée de l'eau bouillante, puis par celle de la benzine sous pression.

On traite d'abors les os et l'ivoire par une solution faible d'acide chlorhydrique ou nitrique ; la surface de la matière minérale est dissoute et la substance organique, mise à nu, prend mieux la couleur en teinture. Une solution acide de chlorure d'étain (2 à 3 %) est un bon mordant pour les bois de teinture. On peut obtenir un beau rouge cerise, en mordançant avec une solution d'alun à 10 %, et en teignant avec 4 parties cochenille, 4 acide tartrique, 12 solutions de sel d'étain et quelques gouttes d'ammoniaque.

Pour les os et l'ivoire on emploie le carmin d'indigo, soit pour teindre en bleu, soit pour teindre en vert par addition d'acide picrique. Le jaune de chrome précipité donne sur ivoire un jaune solide et bon marché. L'emploi de la solution ammoniacale de cuivre, pour obtenir une nuance turquoise sur ivoire, est connu depuis longtemps et un traitement en pyrogallol, tannin ou aminophénol donne des nuances mode. On peut aussi ajouter ces corps directement au mordant de cuivre, mais il faut opérer rapidement, car le mélange, qui renferme de l'ammoniaque, se colore vite à l'air. En opérant avec des solutions étendues on obtient des nuances mode variées. Avec les bains concentrés, ou par un traitement répété dans le bain et une oxydation subséquente on arrive au brun foncé et au noir.

La solution ammoniacale de pyrogallol donne aux os, à l'ivoire et à la corne des tons isabelle, allant jusqu'au brun. Pour teindre l'ivoire en noir, on emploie souvent une décoction de campêche à 10 %, additionnée de soude, dans laquelle on laisse les objets 3 heures : on les traite ensuite par une solution de bichromate à 7 %.

On obtient sur os et sur ivoire, comme sur la nacre, mais plus rapidement, une couleur noire ou un dépôt d'argent, en les traitant par une solution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que les objets aient pris une nuance jaune foncée, et en les exposant ensuite à la lumière solaire. On les lave ensuite, les sèche et les polit.

Le permanganate de potasse donne sur les os un bistre bon marché. S'il s'agit d'obtenir des belles nuances brillantes, on a recours aux

couleurs du goudron de houille, qu'on teint en en solution alcoolique ou aqueuse, avant polissage. Les couleurs basiques et acides se teignent en présence d'un peu d'acide acétique ; on peut aussi employer les couleurs d'alizarine, en présence d'ammoniaque ou de borax. Quelques couleurs diamine, le bordeaux et le bleu pur diamine, s'emploient aussi avantageusement. Les couleurs au soufre ne conviennent pas.

La *corne* diffère, suivant qu'elle provient de l'espèce bovine, des chèvres, des moutons, etc., des bois des cerfs et des chevreuils ; sa composition se rapproche de celle des os. Comme la peau et les ongles, la corne est composée principalement de substances organiques, et se comporte à la teinture comme la laine et les poils. Elle contient surtout de la kératine et le soufre entre dans sa composition; elle est élastique, gonfle dans l'eau chaude, résiste à l'action de l'air et des acides étendus, mais est attaquée par les alcalis. Les teintures doivent se faire à tiède ; il faut, en tout cas, se garer de l'ébullition.

La meilleure qualité de corne et celle des bœufs d'Irlande ; la corne la plus dure est celle de bison et de buffle ; celle de vache et de mouton est de moindre valeur, et celle d'antilope est très estimée. La corne se teint le plus souvent en brun, jaune, rouge ou noir. On la dégraisse d'abord avec une solution de carbonate de potasse ou de savon. Pour les nuances claires, on blanchit de la manière suivante : la corne est enduite d'une pâte de chaux et de minium ou de litharge, et se colore en brun. On passe en acide chlorhydrique, ce qui détermine la précipitation dans la corne de chlorure de plomb, qui lui donne une couleur d'un blanc laiteux.

Si on laisse agir longuement sur la corne le mélange d'oxyde de plomb et de chaux, elle devient brune par suite de la formation de sulfure de plomb. Ce procédé est certainement préférable à celui qui consiste à se servir d'une solution bouillante d'acétate de plomb, puis d'une solution de 1 partie de nitrate mercureux dans 18 parties d'eau. Pour la teinture en noir, on peut aussi faire une bouillie d'oxyde de mercure et de chaux et en enduire la corne, ou bien mordancer en sublimé et passer ensuite en solution de foie de soufre.

On obtient un brun soit au moyen du permanganate de potasse, de la teinture d'iode, ou de la solution ammoniacale de pyrogallol. On peut aussi teindre la corne au moyen de divers composés aminoxy ou diamido, connus sous le nom d'*ursols*, mais il est bon de mordancer au préalable avec une solution de chromate de potasse et de sulfate de cuivre. On teint la corne en jaune au moyen du curcuma, ou du chromate de potassium. Parmi les couleurs d'aniline, les plus convenables sont les couleurs pour cuir, jaune pour cuir, phosphine, induline, fuchsine, chrysoïdine, nigrosine. Les couleurs diamine ne tirent que très lentement.

On obtient plus facilement sur corne que sur ivoire les effets d'irisation, de cuivrage, de dorure, d'argenture, etc., en teignant avec une solution alcoolique de 10 à 15 °/₀ des couleurs suivantes : fuchsine, bleu Victoria, vert diamant, violet d'aniline, écarlate de crocéine, rhodamine, phloxine. Pour rendre la couleur stable, on ajoute à la solution alcoolique quelques gouttes de laque de sandaraque. En passant de l'acide acétique sur les teintures, on produit des effets d'arc-en-ciel.

Pour donner à la corne l'aspect de l'écaille, il existe toute une série de recettes, qui reposent généralement sur le mordançage en blanc par places de la corne au moyen de mélanges de minium, de potasse et de chaux. On peut aussi traiter la corne avec la potasse caustique pendant 5 minutes et la moucheter ensuite avec une solution concentrée de fuchsine : la couleur en excès est enlevée après séchage par des lavages.

On arrive à une imitation plus parfaite de l'écaille en faisant sur la corne, au moyen d'une solution concentrée de brun Bismarck, de fuchsine, et de bleu d'aniline, des dessins semblables à ceux de l'écaille naturelle ; on ronge par places la couleur avec une solution concentrée de sel d'étain, lave, polit et huile. La corne doit naturellement être transparente et la couleur de fond doit être celle de l'écaille. On peut aussi pour les objets sculptés ou en relief sur ivoire, corozo ou corne, les teindre tout entiers et appliquer par places la solution de sel d'étain. Les endroits mis à nu par le sel d'étain peuvent être teints après coup avec une solution alcoolique de colorant.

NOUVELLES COULEURS

Bleus triazol B et R (*K. Oehler*).

(*Éch. nos 13 et 15.*)

Ces colorants directs pour coton se teignent d'après les méthodes usitées pour cette classe de matières colorantes. Ils sont très solubles et se prêtent donc à la teinture en appareils ; ils unissent et tirent bien. La marque B donne un bleu vif d'une nuance plus pure que la Benzoazurine G ; la marque R donne un bleu rougeâtre vif. La solidité à l'eau et au savon, au soufre, aux alcalis et aux acides est bonne ; à la lumière, la solidité est moyenne. Le fer chaud rougit les nuances, mais la marque R reprend bientôt sa nuance primitive. Le soufrage ne produit pas de changement.

Sur mi-soie, le coton se teint beaucoup plus foncé que la soie, et la nuance de celle-ci est plus rougeâtre.

Le diazotage et la combinaison subséquente avec le β-naphtol donnent pour la marque R un bleu indigo vif, de moyenne solidité au lavage.

Un traitement au sulfate de cuivre augmente la solidité à la lumière, en violaçant un peu le bleu. Le mélange de poudre de zinc et de bisulfite ronge bien ces bleus.

Bleu rhoduline GG extra (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 14.*)

Ce colorant de la série des Rhodulines basiques donne une nuance bleu vif, plus verdâtre que celle de la marque R : sa solidité à la lumière est aussi un peu supérieure (*R. G. M. C.*, 1903, p. 246). Pour teinture, on mordance et teint, suivant la nuance à obtenir, avec :

2 °/₀ tannin.	1 2 °/₀ bleu rhoduline GG.
1 — émétique.	3 — alun.

ou bien :

4 °/₀ tannin.	3 °/₀ bleu rhoduline GG.
2 — émétique.	3 — alun.

Avec ces dernières proportions on obtient un bleu foncé ; on peut, avant la teinture, ronger en blanc à la soude caustique.

En impression, on emploiera sur coton préparé en huile pour rouge, ou sur soie, mi-soie, et laine et soie, une couleur renfermant 3 parties de tannin pour 1 partie de colorant.

Benzo bleu solide 5R (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 16.*)

Cette nouvelle couleur benzidine se distingue par sa nuance plus pure et plus rougeâtre du benzo bleu solide R (*R. G. M. C.*, 1902, p. 276). Il s'emploie surtout comme colorant direct sur coton, en présence de sulfate et de carbonate de soude, en teignant 1 h. au bouillon. La poudre de zinc, ainsi que l'hydrosulfite, rongent le coton en blanc.

Ce bleu présente aussi de l'intérêt pour la teinture de la mi-soie, où, employé avec du savon, il laisse la soie beaucoup plus claire que le coton, tandis que la nuance est sensiblement de même intensité sur les deux fibres quand on teint sans savon.

Rosanthrène A et R (*Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n°s 17 et 18.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. 7, 1903, p. 168 et 210.

Jaune katiguène G et brun jaune katiguène R (*F. Bayer*).

(*Éch. n°s 19 et 20.*)

Ces deux colorants se teignent comme les autres colorants soufrés, avec addition de sulfure de sodium, soude et sulfate de soude. Un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre rend la nuance plus terne, mais augmente la résistance à la lessive, au lavage et à la lumière.

Associés aux autres colorants katiguène, ils donnent des nuances mode.

Bleus diaminogène NA et NB (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n°s 21 et 22.*)

Ce colorant direct est analogue au Bleu diaminogène BB (*R. G. M. C.*, 1899, p. 123) auquel on peut l'associer. Pour les nuances claires, on teint 1 heure au bouillon avec 1 °/₀ carbonate de soude calc. et 5 à 10 °/₀ sulfate de soude calc. ; pour les nuances foncées, on emploiera 1 °/₀ carbonate de soude calc. et 20 °/₀ sulfate de soude calc. Après teinture, on rince, diazote et développe en β-naphtol.

La solidité au lavage et à la lumière est bonne. En bain acide bouillant ce bleu conserve la même nuance et la laine se colore à peine : on pourra donc employer ce bleu pour la teinture des chaînes solides aux acides. On peut ronger ce colorant au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

La marque NB se traite comme la marque NA.

Nos échantillons ont été faits l'un avec 3 °/₀ bleu NB, l'autre 4 °/₀ bleu NA.

Bleu d'alizarine a l'acide et noir d'alizarine a l'acide (*Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n°s 23 et 24.*)

Les bleus comprennent les marques BB, GR et SN ; le noir est représenté par les marques R et 3B. Seuls ou mélangés, ces colorants servent à produire sur étoffes de laines pour vêtements d'hommes, mordancées au chrome, des nuances bleues et noires courantes. On jaunit les nuances avec le jaune d'alizarine S.

La marchandise est mordancée pendant 1 h. 1/2 au bouillon, avec 3 °/₀ de bichromate de potasse et 2 °/₀ d'acide oxalique, puis bien rincée.

Le bain de teinture est monté avec les quantités de colorants nécessaires (de 2,5 à 5,5 °/₀), qu'on dissout au préalable dans l'eau bouillante ou même directement dans le bain. On ajoute 2 °/₀ de sulfate de soude cristallisé et 2 °/₀ d'acide sulfurique, et on entre à 50°-60°. On fait marcher 10 minutes à cette température, on monte en 1/2 heure au bouillon et y reste 1 h. 1/2 à 2 heures. Si le bain n'est pas épuisé après un bouillon d'une heure, on y ajoutera 1 à 2 °/₀ d'acide sulfurique.

L'addition de 1/2 à 1 °/₀ de fluorure de chrome rend les nuances sensiblement plus verdâtres.

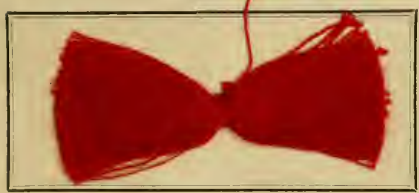
La solidité à la lumière et à la sueur est très bonne ; celle au frottement est bonne et, sous

N° 14. — **Bleu triazol B.** (2,5 0/0). [*O.*].

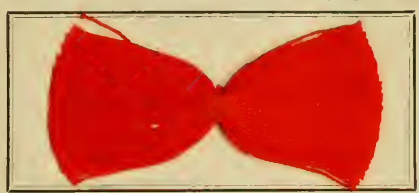
N° 14. — **Bleu rhoduline G. G. extra.** [*By.*].

N° 15. — **Bleu triazol R.** (2,5 0/0). [*O.*].

N° 16. — **Benzo bleu solide 5 R** (4 0/0). [*By.*].



N° 17. — **Rosanthrène A.** (5 0/0). [*I. C.*].



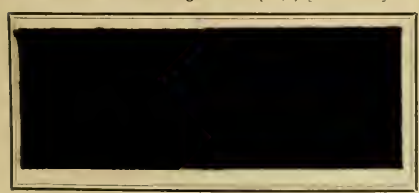
N° 18. — **Rosanthrène R.** (5 0/0). [*I. C.*].

N° 19. — **Jaune katiguène G.** (20 0/0). [*By.*].

N° 20. — **Jaune katiguène R.** (20 0/0). [*By.*].

N° 21. — **Bleu diaminogène N. B.** (3 0/0). [*C. et M. L.*].

N° 22. — **Bleu diaminogène N. A.** (4 0/0). [*C. et M. L.*].



N° 23. — **Bleu d'alizarine à l'acide B. B.** (3 0/0). [*M.*].

N° 24. — **Noir d'alizarine à l'acide S. E.** en poudre (2 0/0). [*M.*]

ce rapport, ces produits sont bien supérieurs aux autres couleurs d'alizarine.

Nous rappellerons que les Farbwerke (M. L. B.) avaient déjà lancé antérieurement le brun d'alizarine à l'acide (*R. G., M. C.*, 1899, p. 431), ainsi qu'un gris et un noir bleu d'alizarine à l'acide (*R. G. M. C.*, 1901, p. 274).

TEINTURE DU COTON EN NOIR DIPHÉNYLE I (*Meister, Lucius & Bruning*).

Le noir diphényle I est un noir profond et nourri, qui ne verdit pas et n'attaque pas la fibre, comme le noir d'aniline, et peut s'appliquer à la teinture des fibres très fines. Le bain de teinture se prépare en dissolvant la base dans les acides acétique et lactique, puis on ajoute de l'adragante, de l'eau et de l'huile d'aniline. Au mélange refroidi, on ajoute alors la dissolution de chlorate de soude, le chlorure d'aluminium et le chlorure céreux et on met à 10 litres :

1 k. adragante 60 : 1 000.
2 — 250 eau.

300 gr. base de noir diphényle I.
1 lit. acide acétique 8° B.
400 c.c. acide lactique 50 %.
50 — huile d'aniline C I.

750 c.c. chlorate de soude 1 : 3.
150 — chlorure d'aluminium 30° B.
20 — chlorure céreux 20 %.
4 lit. eau.

On met 6 lit. de bain dans une terrine et on plonge les filés non décreusés, par parties de 1 k. On tord également, on essore légèrement, en remettant le liquide récupéré dans la terrine. Pour le kilogramme suivant de coton, on ajoute 3/4 de lit. de bain frais. On met sur bâtons, sèche vers 60°, vaporise 2 à 3 minutes, lave et savonne légèrement.

Si l'on n'a pas de vaporisage, on ajoute au bain 7,5 c. c. de chlorure cuivrique à 40° B.

Le noir ainsi obtenu est un peu moins solide au frottement, mais monte déjà à l'étendage à 60° (Voir *R. G. M. C.*, 1904, p. 16).

DOUBLES TEINTES SUR TRESSES DE PAILLE, AVEC LES COULEURS IMMÉDIATES (*Cassella et Man. lyon.*).

Le procédé de teinture repose sur la propriété que possède la paille fendue d'absorber facilement les couleurs immédiates sur la partie intérieure rugueuse, tandis que la partie extérieure lisse ne se colore que faiblement

Les teintes obtenues sont très solides et résistent au démontage à chaud avec acide et bisulfite, ainsi qu'au soufrage.

Par exemple, on obtiendra un effet de paille rouge tressée sur fond noir, en teignant d'abord le fond ainsi :

30 gr. noir immédiat NF.
30 — sulfure de sodium crist.
5 — carbonate de soude calc.
50 — sulfate de soude calc.
1 lit. eau.

Le remontage en rouge se fera ensuite en bain bouillant avec 1 % safranine GGS. La teinture du froid se pratique à 20°-25°, pendant 10 à 20 minutes. On retire les tresses de paille, les fait égoutter un peu et les rince à l'eau. Puis on les entre dans un bain chauffé à 70°-80°, renfermant par litre 2 à 3 gr. d'acide sulfurique à 60° et 2 à 3 c. c. de bisulfite à 40° B. On les y laisse 1/2 heure à 1 heure, rince et sèche. Dans le cas particulier du Noir immédiat, on ajoute au dernier bain de rinçage 5 gr. d'acétate de soude par litre.

Lorsque les tresses doivent être collées ou subir un apprêt, on peut ajouter l'acétate de soude à celui-ci.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

ACIDE α-NAPHTHOLMONOSULFONIQUE 1 : 4 (Préparation d'), par le Dr **ROBERT LEPETIT** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 326).

En même temps que je communique cette note à la maison Farbenfabriken u. Fr. Bayer & Cie, à Elberfeld, je crois bien de la déposer à la Société industrielle de Mulhouse pour en revendiquer la priorité, le cas échéant.

En traitant, il y a une année environ, l'α-nitronaphtaline et des binotronaphtalines par les sulfites, j'ai reconnu que l'α-nitronaphtaline fournit non seulement de l'acide naphtionique, mais en même temps de l'acide α-naphtolmonosulfonique **1 : 4**.

J'ai lu plus tard des données sur ce sujet dans une demande allemande de brevet des Farbwerke Höchst : « Préparation d'un acide naphtylaminedisulfonique par l'action de bisulfite sur l'α-nitronaphtaline »; la formation d'acide naphtolmonosulfonique est mentionnée seulement en passant.

Dès juillet 1895, ainsi que des cahiers de laboratoire en font foi, j'ai traité l'acide naphtionique de Piria par le bisulfite et trouvé ce qui suit :

On chauffe :

1 partie d'acide naphtionique **1 : 4**.
5-6 parties de bisulfite de soude à 36°.

pendant 5-6 heures dans une autoclave à 150-160° C.

La masse est chauffée ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à cessation du dégagement d'acide sulfureux.

Une tâte se dissout alors dans le carbonate de potasse avec une coloration rose et l'on peut, en y ajoutant un diazo quelconque, constater la présence d'acide naphtolmonosulfonique **1 : 4**.

En faisant bouillir la masse avec de la soude caustique diluée, on constate un fort dégagement d'ammoniaque; lorsque celui-ci a cessé, on acidifie par

de l'acide chlorhydrique et il se dégage de nouveau beaucoup d'acide sulfureux.

Lorsque le dégagement a cessé, l'on ne peut plus constater dans le produit de la réaction la présence de l'acide α-naphtylaminesulfonique **1 : 4** ; en ajoutant du nitrite au produit acidifié, il se forme immédiatement une coloration jaune intense et bientôt se séparent de petites aiguilles d'un produit nitrosé en tout semblable à l'acide nitro-alphamonosulfonique **1 : 4**. Il donne, avec les sels de fer, une magnifique coloration verte.

En introduisant du produit nitrosé dans du naphtolmonosulfonate de soude **1 : 4** alcalinisé, on n'obtient pas trace de matière colorante, signe de l'absence d'acide naphtionique.

Par contre, en ajoutant des diazos à la solution alcalinisée du produit obtenu par le traitement du bisulfite, etc., on obtient des couleurs en tous points semblables à celles que fournit l'acide α-naphtolmonosulfonique **1 : 4**. Avec l'acide sulfanilique, un orange; avec l'aniline, du jaune orange; avec l'acide naphtionique, la cramoisine de Bayer; avec la dianisidine, un bleu identique à la benzoazurine G; avec la tolidine, un violet, etc.

Si la transformation n'a pas été complète, la tétrazotolidine fournit, par copulation en solution alcaline, des colorants du genre Congo Corinthe.

J'ai aussi obtenu l'acide naphtolmonosulfonique en faisant passer du courant d'acide sulfureux pendant longtemps dans une solution bouillante de naphtionate de soude, de préférence sous une certaine pression et en traitant le produit comme il a été décrit plus haut. Cette manière d'opérer serait peut-être applicable en grand.

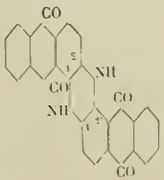
Les acides naphtylamine sulfonique **1 : 5** et **1 : 6** de Clève ne paraissent pas donner la même réaction, ce qui pouvait se prévoir en partie.

Il serait difficile d'essayer d'expliquer le mécanisme de cette réaction sans isoler les produits des différentes phrases; comme je n'en ai pas le temps, je me limite à constater la possibilité d'une utilisation pratique, c'est-à-dire préparation de naphtolsulfonate **1 : 4** avec l'acide naphtionique par un traitement au bisulfite, etc., au lieu de la méthode connue.

INDANTHRÈNE et **FLAVANTHRÈNE**, par MM. **R. SCHOLL** et **H. BERBLINGER** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 3410). (1)

D'après M. R. Bohn, qui a découvert ces deux matières colorantes, l'indanthrène se prépare en traitant la β-aminoanthraquinone par la potasse caustique à 200° et 250°. Si l'on chauffe entre 330° et 350°, au lieu de l'indanthrène colorant bleu, on obtient le flavanthrène, qui est un colorant jaune.

D'après l'analyse et la détermination du poids moléculaire, l'indanthrène doit être considéré comme la N dihydro **1. 2. 2. 1'** anthraquinone-azine.



(1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 174.

Il se comporte comme une base faible, presque insoluble dans les dissolvants organiques ordinaires. Le meilleur dissolvant semble être la quinoléine bouillante qui en dissout 2 p. 1000 environ. Les agents réducteurs, tels que l'hydrosulfite de soude, donnent une cuve bleue, dans laquelle on peut teindre directement les libres végétales. Les agents oxydants convertissent l'indanthrène en anthraquinone-azine, base jaune verdâtre, beaucoup plus forte que l'indanthrène. Les agents réducteurs la ramènent à l'état d'indanthrène ; la même transformation se produit sur la fibre teinte sous l'influence de la lumière. Un échantillon de coton teint, traité par l'acide nitrique, est décoloré, mais, exposé quelques semaines à la lumière, il redevient bleu. Dans cette réaction, la cellulose agirait comme agent réducteur.

La distillation de l'indanthrène avec la poudre de zinc dans le vide partiel donne naissance à l'anthrazine **1. 2. 2'. 1'**, qui est une azine de l'anthracène. Ce corps, traité par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, puis repris par la quinoléine bouillante, redonne de l'indanthrène.

Les acides chorhydrique et bromhydrique transforment l'indanthrène en chloro et bromoindanthrène. Le premier est un colorant un peu plus soluble que l'indanthrène, et sensiblement plus vif. Il s'en distingue aussi par sa résistance à l'hypochlorite de soude. L'indanthrène C est un mélange de dibromo et de tribomoindanthrène.

L'aminoindanthrène, obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'indanthrène, donne avec l'hydrosulfite de soude alcalin une solution bleu foncé, qui ne diffère pas de celle de l'indanthrène, mais donne des nuances bleu verdâtre, virant plus vite au vert sous l'action du chlorure de chaux. L'anilinoindanthrène se comporte de même.

R.

COLORANTS AZOIQUES solides, dérivés de l'α-aminoanthraquinone, par M. **CH. LAUTH** (*Bull. Soc. chim. Paris*, 1903, p. 1132).

Le composé diazoïque de l'α-aminoanthraquinone exige pour sa formation une durée de vingt heures de contact consécutives. Il se combine aisément aux amines et aux phénols, sulfonés ou non. On le met en suspension dans l'eau et verse dans la solution alcaline (CO^3Na^2) des agents de copulation; on laisse au contact jusqu'à solubilité complète dans l'eau chaude, c'est-à-dire quelques heures et précipite par le sel. On obtient ainsi :

Des *Rouges*, avec le sel de Schœffer, le sel de Rumpf, les sels R et J, le β-naphtol **7** sulfo, l'acide naphtionique;

Des *Amaranthes*, avec le sel de Piria et l'acide chromotropique;

Des *Bruns*, avec l'α-naphtol, la résorcine, le *m.*-aminophénol, les acides *o.*- et *m.*-crésotinique, le sel de Brœnner, la toluylène-diamine, la β-naphtylamine, la diphénylamine, l'acide salicylique;

Des *Violets*, avec l'α-naphtylamine, l'acide H.

La teinture de la laine se fait aisément en présence de SO^4H^2 et de SO^4Na^2, et les nuances obtenues sont généralement belles et très pures. Celles qui dérivent des sulfonaphtols et des aminonaphtols sulfonés sont très solides à la lumière et résistent au foulon ; les autres sont peu solides.

Les rouges, notamment ceux qui sont obtenus avec le sel de Rumpf, résistent à l'action du bichromate, postérieur à la teinture.

Les dérivés sulfonés de l'anthraquinone, nitrés et réduits, donnent les mêmes résultats que l'α-aminoanthraquinone elle-même. Les colorants, qui en dérivent sont plus solubles dans l'eau et teignent la laine dans les mêmes conditions. Un passage en sels de cuivre ou en bichromate de potasse modifie les nuances primitives.

R.

BENZOPHÉNONE (Transformation de la) en triphénylcarbinol, par M. R. DELANGE (*Bull. Soc. chim. Paris*, 1903, p. 1131).

La benzophénone $C^6H^5 — CO — C^6H^5$, chauffée avec de la chaux potassée, se dédouble, d'après Chancel, en acide benzoïque et benzène. En employant la potasse sèche, l'auteur l'a transformée en un mélange de benzène, d'acide benzoïque et de triphénylcarbinol. On chauffe à 170°, pendant 20 heures environ, un mélange de 100 gr. de benzophénone avec son poids de potasse sèche finement pulvérisée. La liqueur alcaline, reprise par l'éther, fournit, par évaporation de ce dernier, 25 gr. d'un produit solide, qui, après cristallisation dans l'alcool, présente toutes les propriétés du triphénylcarbinol.

La potasse donnerait d'abord le composé :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Deux molécules de ce corps réagiraient ensemble avec élimination d'eau et donneraient de l'acide benzoïque et du triphénylcarbinol.

R.

***m.*- et *p.*- AZOXYBENZALDÉHYDES (Sur les) et les colorants qui en dérivent**, par MM. A. HUMAN et H. WEIL (*Berl. Ber.*, 1903, p. 3469).

La *m.*-azoxybenzaldéhyde est obtenue en réduisant la *m.*-nitrobenzaldéhyde au moyen du sulfate ferreux et de la soude caustique. Elle réagit normalement avec les ammoniaques substituées, comme la phénylhydrazine, hydroxylamine, l'hydrazine, l'aniline, etc., les deux groupes aldéhydiques prenant part à la réaction. L'oxydation par le permanganate de potasse, en présence de carbonate de sodium, donne de l'acide *m.*-azoxybenzoïque. Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, la *m.*-azoxybenzaldéhyde se transforme, par transposition de l'atome d'oxygène azoxy, en acide *m.*-benzaldéhyde-azobenzoïque.

$$O \!<\!\! \begin{matrix} N.C^6H^4.CHO \\ | \\ N.C^6H^4.CHO \end{matrix} \quad \text{donne} \quad \begin{matrix} N.C^6H^4.CHO \\ \| \\ N.C^6H^4.COOH \end{matrix}$$

Cette réaction n'a pas lieu, si les groupes aldéhydiques sont combinés avec des résidus d'ammoniaque.

En chauffant la *m.*-azoxybenzaldéhyde avec la diméthylaniline et de l'acide sulfurique, on obtient un leucodérivé, que l'oxydation par le peroxyde de plomb transforme en un vert plus jaune que le vert malachite.

On peut préparer de la même manière la *p*-azoxybenzaldéhyde et l'acide *p.*-benzaldéhyde-azobenzoïque. Les sels de ce dernier réagissent avec les ammoniaques substituées ; le composé provenant de la phénylhydrazine sulfonée teint la laine en bain acide, à la manière d'un colorant azoïque, en brun orange. Le composé correspondant à l'hydrazine se comporte comme une matière colorante substantive.

R.

RÉACTIONS entre les mercaptans et les nitriles, par MM. W. AUTENRIETH et A. BRUNING. (*Berl. Ber.*, 1903, p. 3464).

Les auteurs ont trouvé qu'en faisant passer un courant d'acide chlorydrique sec dans un mélange de thiophénol, sulfhydrate d'éthylène ou de xylène d'une part, et de différents mono ou dinitriles d'autre part, la réaction peut se représenter ainsi :

$$R.CN + R.SH + HCl = R.C:NH.SR.HCl.$$

Avec le nitrile éthylénique et le sulfhydrate d'éthylène, ils ont obtenu une poudre vert foncé ayant pour formule :

$$\begin{matrix} CH^2.C:NH.HCl.S & CH^2 \\ | & | \\ CH^2.C:NH & \!\!-\!\!-\!\!-\!\!- S.CH^2 \end{matrix}$$

Ce sel se dissout dans l'eau froide, mais se décompose en solution, surtout si l'on chauffe. La solution aqueuse teint la laine et la soie à froid en un vert vif, solide à la lumière, qui vire au jaune par les alcalis, avec mise en liberté de la base, mais reprend sa nuance par les acides.

R.

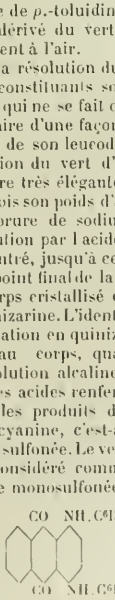
NOUVEAUX COLORANTS D'ANTHRACÈNE (Sur quelques), par MM. P. FRIEDLAENDER et G. SCHICK (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 429).

Les colorants dont il s'agit sont le vert d'alizarine cyanine et l'alizarine irisol des Farbenfabriken (F. Bayer). Le premier dérive de la quinizarine, qui, chauffée à 130°-140° avec un excès de *p.*-toluidine et de l'acide borique cristallisé, donne une matière colorante verte. Celle-ci, sulfonée, teint bien la laine en vert. Le colorant se forme bien plus nettement, quand, au lieu de la quinizarine, on emploie son hydrure. On obtient, en faisant bouillir l'hydrure avec un mélange de *p.*-toluidine et d'acide acétique glacial un leucodérivé du vert de quinizarine, qui s'oxyde rapidement à l'air.

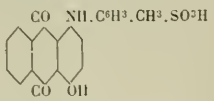
Inversement, la résolution du vert de quinizarine en ses éléments constituants sous l'action hydrolysante des acides, qui ne se fait que très difficilement, réussit au contraire d'une façon extraordinairement aisée si l'on part de son leucodérivé.

La décomposition du vert d'alizarine cyanine se fait d'une manière très élégante, en le dissolvant à chaud dans dix fois son poids d'alcool, éliminant par filtration le chlorure de sodium qui l'accompagne et traitant la solution par l'acide chlorhydrique et le sel d'étain concentré, jusqu'à ce que sa couleur passe au jaune brun, point final de la réduction. On chasse l'alcool, et le corps cristallisé dans la benzine est l'hydrure de quinizarine. L'identification est complète par la transformation en quinizarine, qui se produit avec le nouveau corps, quand on le chauffe doucement en solution alcaline.

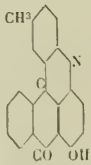
Les eaux-mères acides renferment en quantités à peu près égales les produits de décomposition du vert d'alizarine cyanine, c'est-à-dire la *p.*-toluidine et la *p.*-toluidine sulfonée. Le vert d'alizarine cyanine doit donc être considéré comme une ditolyldiamidoanthraquinone monosulfonée.



L'alizarine irisol se laisse réduire de la même manière par le sel d'étain, et donne de l'hydrure de quinizarine. Sa constitution doit être :



La résolution de l'alizarine irisol avec les acides seuls se passe plus difficilement et d'une tout autre manière. Si on le chauffe quelque temps dans l'acide sulfurique à 60 %, on voit la solution virer au jaune brun. Le produit obtenu renferme de l'azote, et cristallise dans l'acide acétique glacial en feuillets noir brun, qui présentent une forte fluorescence. La présence d'un groupe hydroxyle est manifestée par le changement de couleur que produit la soude. Les propriétés à la fois faiblement basiques et faiblement acides du corps doivent le faire considérer comme un dérivé de l'acridine :



R.

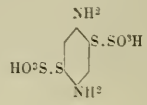
ACIDES POLYTHIOSULFONIQUES des *p.*-diamines, par MM. **A. GREEN** et **G. PERKIN** (*J. of the Chem. Soc.*, 1903, p. 1201).

L'hypothèse émise par R. Vidal, que les colorants noirs sulfurés sont des polythyazines, s'accorde avec la synthèse de ces colorants au moyen des acides polythiosulfoniques. En oxydant un mélange de l'acide dithiosulfonique de la *p.*-phénylènedianime et d'une monamine, on a obtenu une série de colorants noirs et bruns, ayant les propriétés générales des couleurs au soufre, mais chimiquement différents de quelques représentants connus de cette classe, et ayant moins d'affinité pour le coton. Ce sont probablement non des polythiazines, mais des dérivés sulfhydro (SH) ou thiosulfo (S.SO^{3}H de corps insolubles de la série du noir d'aniline.

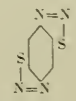
Étant donnés les caractères différents des corps, qui, par l'action des polysulfures, donnent des colorants soufrés, il est probable que leurs propriétés tinctoriales spéciales dépendent, non de leur structure moléculaire, mais de la présence de groupes SH. Ce groupe rend soluble la substance-mère insoluble, et le composé soluble SNa qui se trouve sur le coton est converti par l'oxydation de l'air en un composé insoluble (S—S).

Toutes ces matières colorantes sont des poudres amorphes, impossibles à purifier, mais les produits intermédiaires, les acides polythiosulfoniques de la *p.*-phénylènediamine cristallisent bien. Ces acides furent préparés par la méthode de Bernthsen, avec seulement une plus grande quantité d'hyposulfite et d'oxydant.

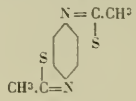
L'acide dithiosulfonique fut préparé en acidifiant une solution refroidie de *p.*-phénylènediamine, d'hyposulfite de soude (2 mol.) et de chromate de soude. Le sel de potasse est constitué par des aiguilles jaunes ; l'acide libre incolore est très soluble dans l'eau.



Par suite de la présence de groupes S.SO^{2}H en ortho par rapport aux groupes amino, cet acide se prête à nombre de condensations caractéristiques. L'acide nitreux donne un bisdiazosulfure stable :



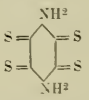
Avec les anhydrides d'acides organiques, ou avec les aldéhydes, il se forme des dérivés anhydro. Avec l'anhydride acétique, on a le corps :



L'action de l'acide chlorhydrique sur le dithiosulfonate de potassium donne, avec départ d'acides sulfurique et sulfureux, le composé :

La réduction de l'acide dithiosulfonique par la poudre de zinc donne le corps $C^6H^2(NH^2)^2SH)^2$. Ces condensations montrent que les groupes S.SO^{3}H occupent dans l'acide la position ortho par rapport à chaque groupe amino, et qu'ils sont eux-mêmes probablement en para l'un vis-à-vis de l'autre.

L'acide tétrathiosulfonique se prépare comme l'acide dithio, mais en doublant les proportions d'hyposulfite et de chromate. Il forme un dérivé tétrazo et un tétrasulfure :



Ce dernier est insoluble dans les dissolvants ordinaires, mais soluble dans la solution de sulfure de sodium.

R.

COLORANTS AZOÏQUES ET AZOMÉTHINIQUES, dérivés de la β-aminoanthraquinone, par M. **F. KAUFLER** (*Zeits. Farben u. Textil-Chemie*, 1903, p. 469).

Colorants azoïques. — Pour diazoter la β-aminoanthraquinone, on la dissout à l'ébullition dans l'acide acétique glacial, additionnée d'acide chlorhydrique. On ajoute à la température ordinaire 30 % de plus que la quantité théorique de nitrite d'amyle ; après une demi-heure de contact on filtre, lave le résidu à l'acide acétique, et reprend avec 3 parties d'éther, qui précipite le chlorhydrate du diazoïque.

On lave à l'éther pour éliminer l'excédent de nitrite d'amyle, presse le produit entre des doubles de papier, filtre et le sèche sur une plaque de porcelaine. La solution aqueuse du chlorhydrate du diazoïque se conserve presque sans altération et ne dégage pas de gaz.

Le phénol, dissous dans la soude, donne avec le diazoïque un colorant qui se sépare en flocons jaunes sous l'action des acides. Il est presque insoluble dans l'eau et en bain acide teint la laine et la soie en jaune, dont la nuance rappelle celle du benzène-azo-phénol.

L'α-naphtol donne dans les mêmes conditions un corps brun, presque insoluble dans l'eau. Les teintures sur laine et sur soie, qui se font très lentement à cause de cette faible solubilité, sont rouges.

Le β-naphtol donne un colorant brun, analogue au précédent. La soie et la laine, en bain acide, se teignent en rouge.

Le naphtol sulfoné **2-7** donne un colorant un peu soluble dans l'eau à chaud, qui teint la soie et la laine en rouge; il possède aussi la propriété, quoique à un faible degré de teindre directement le coton.

Avec la résorcine, on obtient un corps rouge qui teint en bain acide la laine et la soie en nuances oranges.

Avec l'acide salicylique, le colorant est rouge jaune, et teint, en bain acide, la laine et la soie en un beau jaune d'or.

La diméthylaniline donne un corps brun, insoluble dans l'eau ; la monométhylaniline fournit un composé analogue. Ce sont des dérivés amidoazo.

Dérivés azométhiniques. — Le groupement azométhin — N = CH — peut être considéré comme ayant le caractère d'un chromophore, analogue au groupement azo. L'auteur, pour l'introduire à la place de ce dernier, a fait réagir sur la β-aminoanthraquinone diverses aldéhydes, en particulier la benzaldéhyde, l'aldéhyde salicylique, et les *o.-m.* et *p.*-nitrobenzaldéhydes. Il se forme des corps colorés, il est vrai, mais dont les propriétés tinctoriales, si elles existent, ne sont ni décrites, ni mêmes mentionnées par l'auteur.

R.

BLANCHIMENT

TISSUS DE COTON (Blanchiment des), enlèvement des taches de corps gras, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 288).

L'auteur recommande l'introduction de l'acide sulforicinique dans les lessives de blanchiment — lessives de chaux ou lessives de soude — pour faire disparaître les taches de corps gras.

Dans le procédé de blanchiment au sel de soude, il ajoute, s'il s'agit de lessive de chaux, un poids de sulfoléate de soude égal à celui de la chaux caustique sèche, et, dans les cas de la lessive de soude, autant de sulfoléate qu'il y a de colophane.

Enfin, dans le blanchiment à la soude caustique (Mather-Platt) : 1 lit. 1/2 de sulfoléate alcalin par mètre cube de lessive caustique.

L'auteur confesse que cette méthode n'est pas applicable aux tissus *fortement tachés* de corps gras. Il préconise, dans ce cas, un traitement qui consiste à foularder, après flambage, en huile pour rouge à 8 % à la température de 50°, et à vaporiser à l'état mouillé pendant 1 h. 1/2 à 1/2 atmosphère, laver à l'eau bouillante, et faire suivre à la marchandise toute la filière des opérations du blanchiment (on peut passer en chaux sans lavage préalable).

Observations sur les méthodes proposées.

L'auteur n'explique pas la préférence qu'il accorde au sulforicinate de soude.

L'ébullition suffisant à la transformation du sulforicinate de soude en savon, pourquoi le sulforicinate et non le savon de ricin ?

Pourquoi le savon de ricin, et non le savon de Marseille ou le savon ordinaire ?

Si le candidat, avant de fixer son choix, a fait l'essai de ces différents corps, pourquoi ne mentionne-t-il pas ses expériences pour justifier l'emploi du sulforicinate de soude, dont le prix est élevé et la préparation relativement compliquée ?

Il décrit, en outre, le moyen d'enlever les *fortes taches* de corps gras. — Ce qu'il définit par *fortes, taches,* ce sont sans doute celles de pétrole pur.

Du moment où il faut employer un procédé spécial de détachage pour les *fortes taches*, on peut en conclure que le procédé de lessivage, en présence du sulfoléate, n'est pas radical. Dans ces conditions, la Société industrielle ne saurait décerner au postulant un prix qu'elle a refusé récemment, en considération de ce même défaut, à l'auteur d'un procédé au moins aussi pratique.

Qu'on me permette encore une observation touchant l'avant-dernier paragraphe de la note signée « Quo Vadis ». On y lit :

« Par l'addition d'huile pour rouge aux lessives alcalines, les taches graisseuses que renferment trop souvent les écrus sont enlevées, en même temps que les tissus sont mieux lessivés, *beaucoup plus souples* et plus aptes à être teints ou imprimés. »

Je suis loin de partager l'optimisme de cette affirmation quant à la souplesse des tissus blanchis.

Le coton bien blanchi n'est pas mou ; cette qualité, il ne l'acquiert que par la présence d'un corps gras ou d'un savon. Un bon blanchiment ne doit rien laisser dans le tissu, et si le procédé de détachage qui fait l'objet de ce rapport communique à la cellulose l'état de souplesse dont se félicite l'auteur, c'est un défaut qu'il possède, et non une qualité.

Partie expérimentale.

Quoi qu'il en soit, quelques essais ont été entrepris pour déterminer approximativement la valeur du procédé au sulfoléate et comparer son action à celle qu'exerceraient l'acide oléique et la colophane dans les mêmes conditions de temps et de concentration.

On n'a recours qu'au blanchiment au sel de soude sans pression et avec des durées de lessivages relativement courtes, afin de ne pas exagérer un effet qu'il faut pouvoir mesurer.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces essais concernent que le blanchiment au sel de soude sans pression démontrent que si, d'une part, le procédé au sulfoléate de soude n'est pas radical, il ne s'applique pas, de l'autre, avec utilité, à toutes les méthodes de blanchiment ; cette restriction diminue considérablement sa valeur.

Je me sers, depuis de nombreuses années, pour évaluer l'aptitude des lessives au débouillissage, des

taches de corps gras, d'une gamme de taches faites avec des mélanges en proportions déterminées de pétrole d'Écosse et d'huile de colza épurée. Cette gamme comprend 4 tons répondant aux dosages suivants :

	Pétrole d'Écosse.		Colza.
N° 1	100 %	+	0 %
2	75 —	+	25 —
3	50 —	+	50 —
4	33 —	+	33 —

Le mélange n° 4, recommandé depuis de longues années aux tisseurs comme huile à graisser, ne renferme que 1/3 de pétrole. Il est *régulièrement* et *complètement* enlevé par le blanchiment au sel de soude (chaux, puis sel de soude et colophane) et par les lessives caustiques (Mather-Platt).

Le mélange n° 3 est enlevé irrégulièrement par ces mêmes opérations.

Le mélange n° 2 offre une résistance supérieure et n'est jamais totalement enlevé par un blanchiment ordinaire.

Note. — Une tache grasse est enlevée quand l'endroit où elle se trouvait n'offre, après blanchiment, ni aucune couleur ni aucune différence de perméabilité avec les parties circonvoisines.

Le pétrole pur conserve généralement, dans les endroits où il forme tache, une teinte jaunâtre et communique au tissu un fort degré d'imperméabilité.

Le procédé préconisé par l'auteur n'a pu être expérimenté en grand. Les expériences de vérification n'ont porté que sur le blanchiment au sel de soude et ont été faites dans des capsules de porcelaine ; les échantillons y étaient maintenus totalement immergés au sein des liquides bouillants, à une température voisine de 100°. On y a introduit, pour chaque essai : 4 échantillons pareils munis, chacun, de 4 taches de chacun des liquides n° 1, n° 2, n° 4.

On essaie comparativement : le sulfoléate, la colophane et l'acide oléique.

1re EXPÉRIENCE. — *Lessive de chaux* : 12 heures à 100°.

A. Eau de chaux 10 gr. par litre.
B. Eau de chaux 10 gr. par litre + 10 gr. sulfoléate de soude à 50 % d'acides gras.
C. Eau de chaux 10 gr. par litre + 10 gr. savon de colophane à 50 % d'acides gras.
D. Eau de chaux 10 gr. par litre + 5 gr. acide oléique.

Après traitement, laver, acider en acide chlorhydrique, laver et donner uniformément à tous les échantillons *une lessive de soude* : 12 heures à 100° :

50 c.c. sel de soude Solvay, solution à 10 %.
20 gr. soude caustique à 38°.
2 gr. 5 colophane.
+ eau pour compléter le litre.

Laver, acider, laver, sécher.

Résultats. — Dans aucun de ces essais le mélange n° 2 à 75 % de pétrole n'a été détaché à fond.

Le mélange n° 4 n'a laissé aucune trace sur aucun échantillon, tandis que le mélange n° 3 a été irrégulièrement enlevé.

Il existe des différences uniformes d'une série d'échantillons à l'autre :

Le sulfoléate de soude et l'acide oléique ont manifesté une action favorable à peu près de même ordre sur la qualité de détachage, tandis que la colophane s'est montré plutôt nuisible.

2e EXPÉRIENCE. — *Introduction du sulfoléate de soude dans la lessive de soude et colophane.*

On a fait chauffer en grand, 8 heures, à 2 k. de pression, 16 éprouvettes de calicot munies de leurs taches. Ensuite on les a lavées, acidées et introduites par groupe de quatre dans chacune des lessives suivantes (12 heures d'ébullition) :

E. 5 gr. sel de soude Solvay. 20 c.c. soude caustique à 38° B. 2 gr. 5 colophane. } + eau pour faire 1 litre.
F. — + 2 gr. 5 sulfoléate de soude à 50 % d'acides gras.
G. — + 1 gr. 2 acide oléique en solution alcoolique.
H. — + 2 gr. 5 colophane.

Laver, acider, laver, sécher.

Résultats. — Les taches à 33 % de pétrole sont totalement enlevées.

Les taches à 50 % ne le sont pas absolument.

L'effet de l'addition d'acide oléique et de sulfoléate se manifeste par un détachage meilleur ; s'il y a une différence, elle est en faveur de l'acide oléique.

L'addition de colophane est plutôt d'un mauvais effet.

3e EXPÉRIENCE. — Pour vérifier si l'action du sulfoléate de soude ne se manifesterait pas d'une façon plus remarquable avec des lessives de plus longue durée, on fait subir à chacun des échantillons de la 2e expérience une nouvelle lessive de 12 heures, en tous points conforme à la première.

Résultats. — Toutes les taches ont disparu sur tous les échantillons. Celles de pétrole pur n'ont laissé au tissu qu'une tendance à un mouillage moins intantané.

CONCLUSIONS. — L'introduction de sulfoléate de soude dans le blanchiment au sel de soude, qu'il s'agisse de la lessive de chaux ou de la lessive de soude, produit une action favorable au détachage des corps gras.

L'acide oléique agit de même.

Ces actions sont loin d'être de premier ordre et ne sont pas de nature à modifier les conclusions tirées du premier examen critique de la note « Quo Vadis ».

En conséquence, je vous propose la publication du présent rapport au Bulletin, afin que l'auteur puisse en prendre connaissance, et le dépôt de sa demande aux archives.

COTON (Affaiblissement du) par l'action du malt, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 320).

1re EXPÉRIENCE : 2 heures à 60°.

Un échantillon de tissu blanc (75/26 Alsace) est malté quatre fois de suite dans des bains identiques et fraichement montés pour chaque opération.

Composition du bain : 1 gr. 5 malt par litre d'eau. Durée : 2 heures à 60°.

Un échantillon du même tissu est malté huit fois de suite de la même façon.

Même tissu non traité.

On fait, sur ces trois échantillons, 20 épreuves dynamométriques en chaine.

Résultats :

N° 1. Résistance	93
N° 2. —	93
N° 0. —	100

Note. — Les essais ont été exécutés sur tissu mouillé et exprimé.

Conclusions. — Dans ces expériences :

Le maltage a produit une perte de force de 7 % constatée après les quatre premières opérations ;

Les quatre opérations suivantes ne se sont traduites par aucun changement dans la résistance.

2e EXPÉRIENCE : 2 heures à 40°.

Même expérience que la précédente, la température seule diffère.

1° Un échantillon malté quatre fois de suite, en bain frais pour chaque opération.

2° Un échantillon malté huit fois de suite, en bain frais pour chaque opération.

3° Tissu tel quel.

Résultats :

N° 1. Résistance.....	92
N° 2. —	92
N° 3. —	100

Conclusions. — Le maltage à 40° a produit sensiblement le même affaiblissement qu'à 60° : 8 % d'un côté et 7 % de l'autre.

Je signale cette chute de résistance constatée au bout des premières opérations et qui s'arrête nettement sans s'accroître de la moindre quantité pendant les traitements ultérieurs, et au sujet de laquelle je ne pourrais, pour le moment, qu'émettre des hypothèses.

Note. — Détermination de la puissance du malt employé dans ces essais :

On prépare un empois d'amidon composé de :

800 c.c. eau.
64 gr. amidon blanc.

que l'on porte à 40°, on y ajoute :

5 gr. de malt.

puis on maintient la température du mélange à 40° pendant 2 heures.

On titre la liqueur finale au moyen de la liqueur de Fehling.

Trouvé : 24 gr. de glucose évalué en sucre.

MORDANTS

SOIE (Mordançage de la) en étain, par M. **P. HEERMANN** (1) (*Färber-Zeitung*, 1903, p. 417).

Cette étude porte plus spécialement sur les quantités relatives de mordant d'étain fixées mécaniquement et chimiquement sur la fibre. Les essais furent exécutés de la manière suivante : On employait des quantités de soie d'environ 100 gr., qui étaient mordancées en grand avec des parties de 200 à 400 k., un échantillon étant placé au-dessus et l'autre au-dessous de la partie (haut et bas), dans le but d'évaluer l'influence de la pression. Le chlorure d'étain fut employé à la température de 15° : il marquait 30° B. Le mordançage durait 1 h. 1/4. Quant à la pression, destinée à éliminer le mordant, elle fut donnée pendant 30 minutes, passant peu à peu de 1 à 3 atmosphères. La fixation de l'oxyde d'étain fut, après lavage à la machine, complétée par un passage en carbonate de soude, qui fut neutralisé ensuite à l'acide chlorhydrique. Le séchage se fit à la température ordinaire.

Avant chaque nouveau mordançage (ils furent au nombre de 10), la soie était trempée dans l'eau tiède, et la série des opérations précédentes recommençait.

Les résultats obtenus sont renfermés dans le tableau suivant :

FIBRE.	MORDANT 30° B. FIXÉ :	POSITION.	MORDANT % FIXÉ, COMPARATIVEMENT A CELUI DU PREMIER MORDANÇAGE.									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Soie grège..	Mécaniquement...	Haut	100	98,9	94,7	85,3	75,1	63,1	54,3	52,9	52,1	49,7
		Bas	100	98,6	95,7	86,8	76,7	66,9	59,7	58,2	55,6	53,0
	Chimiquement....	Haut	100	69,0	91,7	108,2	113,8	124,1	131,0	133,1	136,5	138,6
		Bas.....	100	75,5	86,2	100,7	116,1	120,6	130,7	136,6	139,6	141,2
Soie cuite...	Mécaniquement...	Haut	100	89,8	80,0	73,5	68,9	62,8	65,5	59,6	50,8	47,5
		Bas.....	100	89,9	81,1	76,5	74,2	66,2	67,9	60,6	54,3	50,0
	Chimiquement....	Haut	100	52,4	82,7	90,3	96,5	101,3	104,8	107,5	112,4	117,9
		Bas.....	100	41,4	71,4	85,0	91,4	99,2	100,7	102,1	103,5	105,4

On peut tirer de ces chiffres les conclusions suivantes :

1° Le premier traitement au chlorure d'étain fixe le maximum de mordant, pour la soie grège comme pour la soie cuite.

2° Le traitement suivant au chlorure d'étain montre un abaissement considérable dans la quantité de mordant fixé ; puis il y a un accroissement constant, de manière que vers le quatrième ou le sixième mordançage, on retombe sur les chiffres du premier.

3° La quantité de mordant retenu mécaniquement par la fibre est maximum au commencement, et diminue graduellement, de manière à n'être plus au dixième passage que la moitié de la quantité primitive.

4° La soie cuite retient mécaniquement une plus grande de mordant que la soie grège.

5° Au point de vue de la fixation chimique du mordant le premier passage est le plus avantageux ; au point de vue du mordant retenu mécaniquement, chaque passage l'emporte sur le précédent, pratiquement et économiquement parlant.

En employant pour le mordançage une solution de chlorure d'étain à 10° B., on constate ce fait singulier, c'est que le premier passage fixe plus de mordant qu'en employant une solution à 30° B. (18,6 et 11,3 %) ; mais, dans les passages suivants, il n'en est plus de même et au dixième passage, les quantités totales de mordant fixé sont dans le rapport de 65,0 à 116 %.

L'auteur a constaté, avec une soie renfermant 1 de grès pour 3 de fibroïne, que le mordançage au moyen de la solution à 30° B., fixe sur le grès et la fibroïne des quantités de mordant proportionnelles à 1 et à 3. Avec la solution de chlorure d'étain à 10° B.,

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 172 et 380.

au contraire le grès fixe environ 2 fois 1/2 plus de mordant que la fibroïne. L'emploi des solutions à 10° B. se trouve donc formellement condamné.

R.

TEINTURE

CUIRS TEINTS (Solidité à la lumière des) avec des mélanges de couleurs dérivées du goudron, par M. **CHAS. LAMB.** (*J. Soc. Chem. ind.*, 1903, p. 1186).

Les nuances produites sur les cuirs au moyen des colorants pris isolément ne sont pas, en général, celles que demande la clientèle : celles-ci s'obtiennent par des mélanges de deux matières colorantes différentes.

L'auteur a étudié précédemment (*R. G. M. C.*, 1902, p. 103), la solidité relative à la lumière des couleurs appliquées isolément sur cuir : le présent travail représente les résultats qu'il a obtenus avec des mélanges de couleurs, les durées d'exposition à la lumière étant les mêmes que dans cette première série d'essais.

Des morceaux de cuir tannés au sumac furent teints avec des mélanges de deux colorants, qu'on avait trouvés se décolorer à peu près dans le même intervalle de temps. Comme types de comparaison, on prit des morceaux de cuir, teints chacun avec un seul colorant, connu pour être très fugace à la lumière.

Dans le cas des couleurs acides, on choisit pour les mélanges, parmi celles qui furent décolorées ou passées dans la première période (neuf jours) des premiers essais, et l'on adopta en particulier le Vert naphtol B et la Méthyléosine.

Le poids total des deux colorants employés fut le même dans tous les cas. Les échantillons furent teints 3/4 d'heure à 48°-50°, avec une quantité d'acide sulfurique en poids, égale à celui des deux matières colorantes.

Première période (9 jours).

18 parties	Vert naphtol B	et	2 parties	Méthyléosine.	
16 —	—		4 —	—	
12 —	—		8 —	—	
8 —	—		12 —	—	
4 —	—		16 —	—	
2 —	—		18 —	—	

Deuxième période (31 jours).

Violet acide 6B. / Jaune naphtol S.	Bleu turquoise. / Citronine A.
Vert acide solide. / Citronine A.	

Troisième période (63 jours).

Jaune acide. / Vert acide 3B.	Jaune naphtol. / Bordeaux B.

Quatrième période (124 jours).

Écarlate Atlas. / Bordeaux extra.	Brun acide R. / Bordeaux extra.
Brun or nouveau A1. / Vert Guinée B.	Violet acide 3BN. / Bordeaux extra.
Jaune indien T. / Vert Guinée B.	Noir bleu naphtol. / Vert Guinée B.

Cinquième période (190 jours).

Brun acide D. / Phosphine acide JO.	Brun brooze acide. / Écarlate crocéine R.
Orangé II. / Bleu à l'eau 3B.	Brun acide D. / Orange Atlas YS.
Mandarine G extra. / Noir naphylamine 4B.	

Sixième période (272 jours).

Azo Bordeaux. / Écarlate 4R.	Rouge solide 21528. / Ponceau 4R.

Septième période (294 jours).

Écarlate crocéine 7B. / Magenta acide O.	Écarlate solide B. / Azo Flavine.
Bleu à l'eau R. / Jaune quinoléine.	

Huitième période (322 jours).

Ponceau 6RB. / Azo fuchsine S.	Bleu bavarois DB. / Chromotrope 6B.
Violet acide 3B. / Violamine R.	

Les différents échantillons de cuir ainsi obtenus furent exposés à la lumière et examinés à des intervalles de temps réguliers. On trouva que la décoloration se produisait de la même manière et généralement dans le même temps que pour les échantillons teints avec un seul des colorants employés en mélange.

L'auteur a fait aussi une série de teintures en colorants acides pris isolément, en remplaçant l'acide sulfurique, qui détériore souvent les cuirs, par l'acide formique, et a constaté que les teintures ainsi obtenues se comportèrent généralement à la lumière de la même façon que celles où l'acide sulfurique avait été employé.

Dans le cas des colorants acides, on choisit, pour les mélanges parmi ceux qui s'étaient décolorés lors des premiers essais, dans un intervalle de temps compris entre celui de la deuxième et de la septième période.

Deuxième période (31 jours).

9 parties	Vert de Chine	et	1 partie	Chrysoïdine AG.	
8 —	—		2 parties	—	
6 —	—		4 —	—	
4 —	—		6 —	—	
2 —	—		8 —	—	
1 —	—		9 —	—	

Troisième période (63 jours).

Brun Bismarck GG. / Cannelle T.	Vert méthyle crist. / Phosphine 3RB.
Brun Bismarck GG. / Phosphine 3RB.	Cannelle T. / Vert méthyle crist.

Quatrième période (124 jours).

Brun Bismarck γ ext. / Phosphine R.	Phosphine R. / Vert méthyle YS.
Magenta. / Phosphine R.	Vert méthyle YS. / Brun Bismarck Y extra.

Cinquième période (190 jours).

Auramine conc. / Bleu méthyle.	Auramine conc. / Rhodamine 6BN.

Pour la teinture en colorants basiques, les cuirs furent préparés, avant la teinture, par un passage en solution d'émétique et de sel, et bien lavés.

Les intervalles de temps nécessaires à la décoloration des cuirs teints avec des mélanges de deux colorants basiques furent trouvés identiques à ceux qui correspondent aux teintures faites avec un seul des colorants.

Une série d'essais fut faite pour déterminer l'effet de la lumière sur des cuirs teints avec le mélange d'une couleur solide et d'une couleur fugace.

Dans la plupart des cas, la décoloration se produit sur cette dernière, comme si elle était seule, la couleur solide subsistant. Par exemple, une nuance verte fut composée avec un mélange de Bleu turquoise, couleur fugace, et de Phosphine acide, couleur solide à la lumière. Après exposition, le bleu était complètement passé et la nuance du cuir était brun jaunâtre. Une nuance de vert faite avec le Jaune naphtol S, couleur fugace, et le Bleu à l'eau 4B, relativement solide, vira au bleu par l'exposition à la lumière.

D'autres mélanges se comportèrent de même, et la présence d'un colorant solide dans un mélange ne semble pas avoir d'influence sur la solidité à la lumière d'un colorant fugace.

L'auteur a aussi voulu vérifier si l'addition de formaldéhyde dans le bain de teinture, préconisé pour augmenter la solidité à la lumière des colorants basiques, teints sur des fibres textiles, agissait réellement dans ce sens au cas des cuirs ; il n'a pas trouvé que la décoloration se fît plus lentement, quand la teinture avait été exécutée en présence de formaldéhyde. Dans un ou deux cas, en particulier pour le mélange de Vert méthyle crist. et de Phosphine RB, le temps nécessaire pour que la nuance fût complètement passée se trouva être beaucoup plus court pour la teinture faite avec formaldéhyde que pour celle sans formaldéhyde.

B.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Réduction de composés aromatiques nitrosés ou nitrés, détruisant la production d'oxyde ferreux [*Vidal*] (B. F. 333365, 25 juin-23 nov. 1903).

Emploi du fer seul en excès et d'une vigoureuse agitation.

Eau	1200 lit.
Tournure de fonte	600 k.
Nitrobenzène	300 —

On agite 2 jours à 60° C., filtre l'oxyde de fer produit, épuise le tourteau à la vapeur pour enlever l'aniline et celle-ci est isolée par décantation. Les résidus ferreux sont calcinés.

Biphénol monocarbonique ou *p.*-oxyphényl-salicylique, ses sels et dérivés et son procédé de fabrication [*Faure*] (B. F. 333720, 10 juill.-2 déc. 1903).

Action du tétrachlorure de carbone sur le *p.*-biphénol en présence d'un alcali :

$$HO.C^6H^4.C^6H^4.OH + CCl^4 + 4KOH = 4KCl + HO.C^6H^4.C^6H^3\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + 2H^2O$$

Fabrication des acides sulfoniques organiques [*Wedekind*] (B. F. 332709, 2 juin-5 nov. 1903).

En présence de mercure la sulfonation de l'anthraquinone conduit facilement au dérivé *o*-sulfonique.

Ex.: 500 p. anthraquinone, 2 p. 5 mercure, 550 p. SO^4H^2 à 20 % de SO^3 sont chauffés 3 h., à 130° C. Après dilution dans 400 p. d'eau, et filtration pour recueillir les 30 % d'anthraquine non attaquée, on isole l'anthraquinone *o.*-sulfonique — 80 % du produit sulfoné — et le **1.5.** disulfo.

En chauffant à 160° C., 1 h., avec de l'acide à 40 % SO^3, on a le dérivé **1. 5.** disulfo en moyenne partie et, en beaucoup moindre quantité, le χ disulfo et le **1. 7.** disulfo. Les acides *m.*-disulfo qui se forment dans la sulfonation ordinaire sont absents totalement.

Préparation d'anthraquinone *α.*-sulfonique [*Bayer*] (B. F. 333144, 17, juin-16 nov. 1903).

La sulfonation directe de l'anthraquinone conduit aux acides β-sulfoquinone, mais, en opérant en présence de mercure, on les a dérivés α (Voy. B. F. 332709 ci-dessus).

Préparation d'un tissu qui, étant humecté d'eau, ou appliqué sur une surface humide, dégage de l'eau oxygénée [*M. Frenkel*] (B. F. 334032, 21 juill.-9 déc. 1903).

On émulsionne dans l'alcool un mélange de peroxyde de zinc et d'ac. tartrique ou citrique, et on imprègne le tissu du mélange. Après dessiccation et évaporation de l'alcool, on a un tissu qui, au contact de l'eau, dégage de l'eau oxygénée.

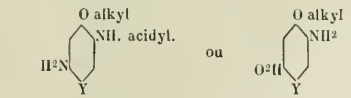
On peut aussi employer le peroxyde de manganèse et des acides aromatiques.

Le tissu ainsi préparé trouve son emploi en médecine.

MATIÈRES COLORANTES.

COLORANTS. — AZOÏQUES. — **Production de nouveaux colorants monoazoïques pour laine** [*Ind. chim. Bâlé*] (B. F. 332885, 8 juin-10 nov. 1903).

Les azoïques résultant des corps :



et des péridioxynaphtalènesulfo, sont transformés, par saponification ou réduction, en nuances clairs solides.

Ex. : 20 k. 8 monoacétyl-*o.*-*m.*-diamino-*p.*-crésol-éthyléther + 30 k. HCl + 7 k. nitrite + 32 k. dioxynaphtalènedisulfonique ; (OH.OH.SO^3H.SO^3H : **1. 8. 3.6**). La combinaison terminée, on ajoute 130 k. soude caustique à 30 % et chauffe 1 h. pour éliminer le groupe acétyl ; on neutralise et précipite. Le colorant teint la laine en bleu clair.

Préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques [*G. Nuth. H. Hold et H. Ruegg*] (B. F. 333212, 19 juin-19 nov. 1903).

En chauffant 12 h., en vase clos, 27 k. benzidine, 19 k. β-naphtol, 22 k. chlorure de calcium à 200-250° C.; il se forme, en dehors des mono et diraphtylbenzidine de Merz et Strasser, un nouveau corps qui fond à 245-252° C. en se décomposant.

Par sulfonation, à 90-100° C. avec 10 p. ac. sulfurique concentré, on a un produit diazotable, avec l'ac. salicylique, on a un colorant teignant la laine en jaune d'or. L'2-oxynaphtoïque donne un brun, le sel R. un violet, l'ac. H un bleu, etc.

Procédé pour la fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent [*Cie parisienne*] (B. F. 328092, 22 sept. 1902-14 déc. 1903).

Diazo-aminophénolbenzylé + β-naphtol.

Ces colorants se font directement sur la fibre ou se préparent sous forme de laques pour les emplois particuliers.

Les éthers se préparent en benzylant, les nitrophénols par le chlorure de benzyle et réduisant ensuite.

Production de couleurs pour laine [*Badische*] (B. F. 328086, 15 sept. 1902-14 déc. 1903).

Aminophénols sulfonés ou amines sulfonés + 1.8. naphtylènediamine.

Les couleurs sont rouge brun avec l'aniline, violet avec les naphtylamines, et violet bleu ou noir avec les aminophénols ou naphtols. Le chromatage fait virer au gris ou au brun en rendant très solide au foulon.

La diazotation subséquente fournit des azimides se chromant aussi, mais ne différant guère des couleurs primitives.

Préparation de matières colorantes disazoïques primaires [*Kalle*] (B. F. 332714, 2 juin-5 nov. 1903).

Ex.: Dans 2000 lit. d'eau, on dissout à chaud 62 k. du colorant : p.-nitraniline-amino-naphtoldisulfonate d'aniline k. et, après refroidissement on ajoute 50 k. sulfure de sodium. La réduction terminée, on précipite par le sel, filtre et sèche.

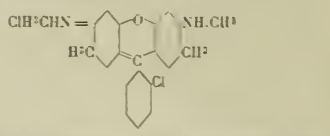
La couleur est soluble dans l'eau en vert bleuâtre; sur laine, elle fournit par impression des nuances noir verdâtres très résistantes au lavage et à la lumière.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Préparation de colorants nouveaux de la série du triphénylméthane** [*Bayer*] (B. F. 332926, 9 juin-11 nov. 1903).

La benzaldéhyde est condensée avec 2 mol. d'alcoyl-*o*.-amino-*p*.-crésol. On condense pour éliminer une mol. d'eau et on oxyde le leucodérivé pyronique. Au lieu de benzaldéhyde on peut partir de ses dérivés substitués.

Ex.: 14 k. *o*.-chlorbenzaldéhyde, 37 k. 2. sulfate d'*o*.-méthyl.-amino-*p*.-crésol et 500 k. d'alcool à 50 % sont condensés. Le sulfate de la base formée, recueilli, lavé et séché, est dissout dans 240 k. acide sulfurique à 87 % et chauffé à 100° C. jusqu'à instabilité dans la soude. Après précipitation, par un alcali, on redissout dans 1000 k. acide chlorhydrique à 5 %, et chauffe à l'ébullition avec 100 k. sel marin et de chlorure ferrique.

La couleur pyronique formée se dissout en brun rouge dans l'eau, elle teint la laine et la soie en rouge clair. Sa formule serait :



COLORANTS SOUFRÉS. — **Production de quinones phénolimides indophénols les plus simples** [*Ind. chim. Bâle*] (B. F. 332884, 8 juin-10 nov. 1903).

Ex.: 12 p. 2 *p*.-xylénol. (OH 1. CH³ 2. CH³ 5) sont broyés avec 85 p. sulfurique à 70 % et le tout est remué et refroidi à 0—5° C. On ajoute alors 12 p. 3 *p*.-nitrosophénol, puis verse dans 200 p. de soude à 30 %. Après purification, l'indophénol formé fond à 154° C., et est identique à celui obtenu par oxydation du *p*.-aminophénol et du *p*.-xylénol.

D'autres indophénols simples peuvent être obtenus de la même façon.

Production d'un colorant sulfuré soufré noir au moyen du dinitrophénol (OH.NO². NO² 1.2.4.) (B. F. 333096, 12 juin-14 nov. 1903).

Contrairement au B. F. 299721, la simple fusion sans eau permet d'obtenir avec le dinitrophénol des couleurs solides.

Ex.: 10 k. 1.2.4. dinitrophénol, 40 k. sulfure de sodium cristallisé et 16 k. soufre, sont chauffés, 4 à 5 h., à 115-120° C. On peut aussi opérer en vase fermé.

Production de colorants soufrés jaunes [*Actien. Gesell. Berlin*] add. 2049 du 20 juill.-16 déc. 1903 au B. F. 329481).

On opère la fusion en présence de benzidine. 1 p. nitrodiacétyl-*m*. toluylènediamine, 2 p. soufre et 1 p. benzidine sont chauffés à 220-230° C. Le colorant teint le coton en nuance jaune clair. Sans benzidine, on n'aurait que des colorants sans valeur.

Production d'un colorant soufré bleu dérivant de la *p*.-oxy- *p*.-amino- *m*.-méthyldiphénylamine [*Sandoz*] (B. F. 332560, 28 mai-31 oct. 1903).

Fusion avec du *soufre seul*, à 190-210° C., de la *p*.-oxy, *p*.-amino, *m*.-méthyldiphénylamine du B. F. 317219. Le colorant bleu indigo formé est employé directement. L'addition d'un peu d'oxyde de chrome hydraté permet d'obtenir des nuances plus fraîches et plus rougeâtres.

Ex. : 6 p. *p*.-oxy, etc.
5 p. soufre
0 p. 2 oxyde de Cr. hydraté ($Cr^2O^3H^2O$)
sont chauffés 2 h., à 190-200° C.

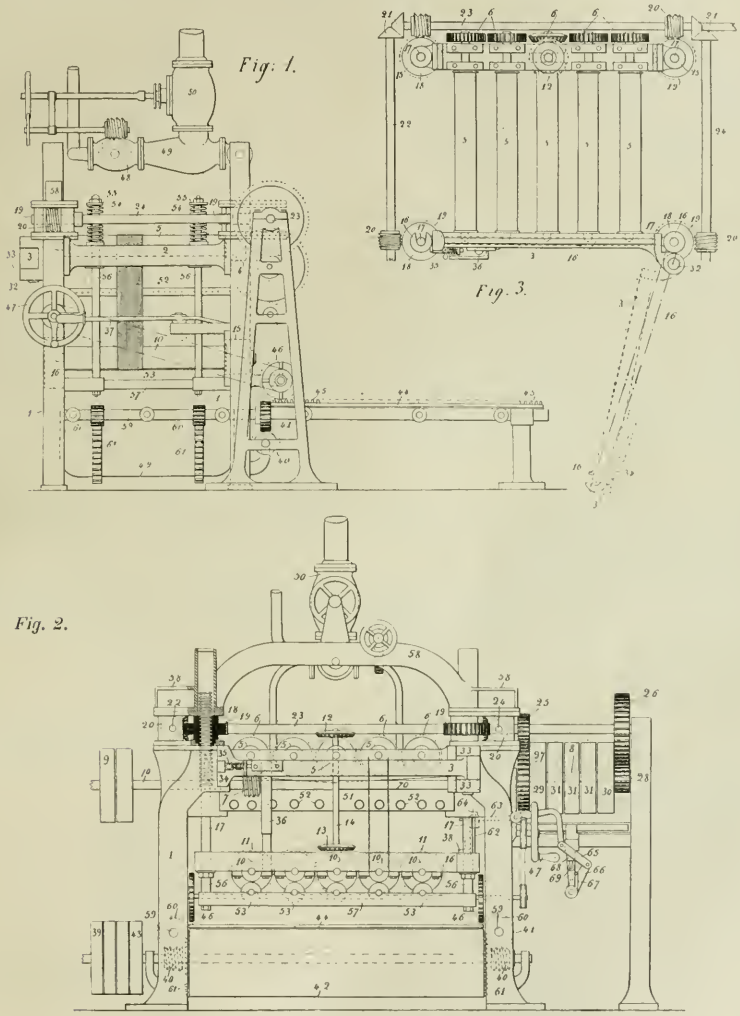
BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

MERCERISAGE. — **Machine pour le mercerisage à tension uniforme pour filés de coton** [*L. Cipollina*] (B. F. 333078, 28 avr.-14 nov. 1903).

Au dessin annexé, la figure 1 est une vue latérale de la machine, établie suivant la présente invention, et la

figure 2 est une vue de face, avec coupe partielle, et la figure 3 est le plan des cylindres et de leurs supports. Au bâti principal, constitué par quatre montants 1, assemblés en haut par deux traverses latérales 2, une antérieure 58 et une postérieure 4, sont fixés les différents mécanismes de la machine et les écheveaux en traitement sont supportés par deux séries de cylindres métalliques horizontaux, placés deux par deux dans les mêmes plans verticaux.

Les cylindres supérieurs 5 sont soutenus à leur extrémité postérieure dans des coussinets fixés à la traverse 4; ils portent les roues hélicoïdales 6, actionnées par les vis sans fin 7 (dont une seule est représentée figure 2, pour ne pas nuire à la clarté du dessin). Ces



Machines à merceriser.

Fig. 1, vue latérale; fig. 2, vue de face avec coupe partielle; fig. 3, plan des cylindres.

vis sont montées sur l'axe 70 de la poulie motrice 9. A l'extrémité antérieure les cylindres 5 se terminent par un tourillon conique qui tourne dans la traverse 3.

Les cylindres inférieurs 10 supportent à l'extrémité postérieure de leurs axes respectifs des roues dentées 11, engrenant l'une avec l'autre, et actionnées par les cylindres supérieurs 5 au moyen des roues dentées coniques 12 et 13, montées sur l'arbre vertical 14. Celui-ci est susceptible de glisser dans le sens vertical pour pouvoir suivre le mouvement général dont il est parlé plus loin.

Ces cylindres inférieurs 10 sont soutenus à leurs extrémités postérieures respectives dans des coussinets portés par la traverse 15; leurs extrémités antérieures, en forme de tourillon conique, tournent dans la tra-

verse 16. Ces deux traverses 15 et 16 sont supportées à leurs extrémités par quatre tiges 17 qui sont filetées à la partie supérieure et fixées auxdites traverses de façon qu'elles ne puissent pas tourner. Ces tiges 17 glissent verticalement et elles sont suspendues au bâti principal ou plutôt aux écrous 18, munis extérieurement de couronnes hélicoïdales 19 (fig. 3). faisant tourner ces couronnes, au moyen des vis sans fin 20 et des engrenages coniques 21, on transmet en même temps un mouvement de translation verticale aux traverses 15 et 16 de manière à approcher ou à éloigner parallèlement les cylindres 10 des cylindres 5. Les engrenages coniques 21 sont montés respectivement sur les arbres 22, 23 et 24, et l'arbre intermédiaire 23 (fig. 3) porte, en outre, les deux roues dentées 25 et 26 respectivement en prise avec les roues dentées 27 et 28, montées sur le même axe, qui porte les poulies fixes 29 et 30 et les poulies folles 31. Au moyen d'une courroie actionnant la poulie 30, on transmet donc en même temps le mouvement aux quatre vis sans fin 20 dans le sens convenable pour faire descendre les deux traverses 15 et 16 et éloigner ainsi les cylindres 10 des cylindres 5. En plaçant, au contraire, la courroie sur la poulie 29, on transmet le mouvement en même temps, et avec une vitesse plus grande, aux vis sans fin 20 dans le sens convenable pour faire monter les traverses 15 et 16 et avec elles les cylindres 10. Bien entendu, les courroies des poulies 29 et 30 doivent être placées de manière à faire tourner l'axe 23 l'une dans un sens et l'autre en sens contraire.

La traverse antérieure 3, qui supporte les cylindres 5 antérieurement, peut tourner d'un angle supérieur à 90° autour du pivot 32 de la charnière 33, venue de fonte avec le montant 1. L'extrémité libre 34 s'appuie contre l'autre montant 1, et elle y est fixée au moyen d'un verrou à ressort 35, qui pénètre dans un trou dudit montant.

La traverse inférieure 16, qui supporte les extrémités antérieures des cylindres 10, peut, elle aussi, tourner (fig. 2) d'un angle supérieur à 90° autour de la tige 17 de droite en même temps que la traverse 3, à laquelle elle est reliée par la tige 36, servant de manivelle.

Pour charger la machine des écheveaux de coton à traiter, l'ouvrier dégage de la main gauche le verrou à ressort 35, et de la main droite empoigne la manivelle 36 et attire à lui les traverses 3 et 16 jusqu'à ce qu'il puisse librement monter le coton autour des cylindres 5 et 10. Ceci fait, il repousse la manivelle 36 et ramène les traverses 3 et 16 dans leur position normale. Puis, faisant passer la courroie des poulies folles 31 sur la poulie fixe 30 (fig. 2) au moyen d'un levier à fourches 37 (fig. 1), il met les engrenages en marche ; alors les cylindres 10 descendent parallèlement aux cylindres 5, donnant ainsi une TENSION UNIFORME aux divers écheveaux de coton. Quand la tension atteint la limite comparative avec la résistance unitaire du coton, un arrêt, fixé à la traverse 15, vient heurter la saillie 38 (fig. 2) et oblige le levier 37 à faire passer la courroie sur la poulie folle 31 placée à côté de la poulie fixe 30. La saillie 38 est suspendue à un petit axe 62, appliqué à l'extrémité d'un levier 63 et réglé par un écrou 64. Ce dernier actionne l'axe 68, qui est régté par un ressort et qui provoque le déplacement du guide des courroies; les galets 69 facilitent les mouvements. Le coton étant ainsi tendu, si on fait passer la courroie sur la poulie 39, l'on fait tourner les deux vis sans fin 40 en prise avec les roues hélicoïdales 41, montées sur les axes 59, sont calées les roues 60 qui engrènent avec les crémaillères 61 fixées à la cuve 42, contenant le bain de solution de soude caustique. Cette cuve s'élève donc sous l'action de la rotation des vis sans fin 40, jusqu'à ce que les cylindres 10 portant le coton y soient bien immergés.

En communiquant un mouvement de rotation aux cylindres 5 au moyen de la poulie 9, on fait également tourner les écheveaux de coton, qui s'imprègnent ainsi pendant un certain temps, quelques minutes généralement, de la solution du bain. Lorsque l'action du bain est terminée, on abaisse la cuve 42, en faisant la poulie 43; puis on ferme la cuve immédiatement au moyen du couvercle 44, muni de la crémaillère 45 qui est en prise avec les roues dentées 46; celles-ci sont convenablement actionnées par poulie et courroie à l'aide du levier-poignée 47.

Il reste à procéder au lavage du coton. Dans ce but, on fait arriver la vapeur d'une chaudière dans la soupape 48, qui la décharge dans un injecteur 49 du type Giffard, recevant un jet d'eau froide par le robinet 50. La vapeur d'une pression de 6 atmosphères refoule l'eau à travers l'injecteur 49 dans le réservoir 51; au contact de la vapeur cette eau est portée à une température supérieure à 60°. Du réservoir 51 l'eau chaude est distribuée aux tuyaux 52 munis de nombreux petits trous, par lesquels l'eau jaillit avec force, heurtant les écheveaux de coton pendant que celui-ci est en mouvement.

Des cylindres de caoutchouc 53 sont fortement appliqués sous les cylindres métalliques 10 portant le coton à l'aide des ressorts à boudin 54; ces derniers s'appuient sur les traverses 2, et rappellent vers le haut les extrémités réglables 55 des tiges 55, ce sont ces tiges 56 qui supportent les traverses 57, portant les cylindres de caoutchouc 53.

Ces cylindres ont pour fonction d'exprimer avant le lavage la soude caustique dont le coton est imprégné. Ainsi, pendant le lavage, la caisse 42 étant fermée par son couvercle 44, l'eau qui découle du coton ne peut pas se mélanger à la solution du bain, et celle-ci peut être utilisée économiquement dans les opérations suivantes.

Le lavage fini, l'ouvrier, à l'aide du levier 37, fait passer la courroie des poulies folles 31 sur la poulie fixe 29; celle-ci, grâce à ses engrenages à vis sans fin 20, communique un mouvement rapide pour élever les traverses 15 et 16, avec elles les cylindres 10, de manière à ralentir le mouvement des écheveaux de coton.

Le mercerisage du coton est alors terminé et le coton mercerisé peut être aisément retiré de la machine en déplaçant les traverses 3 et 16.

TEINTURE : 1° PROCÉDÉS. — **Procédé d'obtention du noir d'aniline sur laine** [*Prud'homme*] (B. F. 333386, 25 juin-23 nov. 1903).

Au lieu de chlorer la laine, pour l'oxyder avant la teinture en noir, on la passe en bain d'acide chromique et oxalique :

20 gr.	ac. chromique.
25 gr. 2	ac. oxalique cristallisé.
1000 gr.	eau.

La laine sèche se mouille facilement dans ce bain, on l'y manœuvre 5 à 10 minutes, puis, après torsion, on laisse 5 à 10 minutes à l'air, après quoi, elle est plongée dans le bain suivant :

300 gr.	bain S. A.
1200 —	eau.
10 à 15 —	ac. chlorhydrique à 21° B.

Bain S. A.	93 gr.	aniline.
	80 —	ac. chlorhydrique à 21° B.
	1000 —	eau.

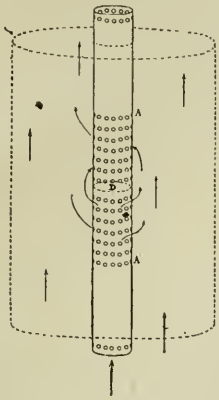
La teinture se fait à froid et graduellement. L'addition d'un sel métallique fournit un noir plus beau.

On peut aussi mordancer la laine en cuivre ou en fer avant de l'oxyder.

2° APPAREILS. — **Tube perforé avec diaphragme pour la teinture des fils en bobines** [*Détré*] (B. F. 333676, 10 juill.-1er déc. 1903).

Au lieu d'un tube de bois, la bobine est faite avec un tube perforé dans sa partie médiane, sur une longueur AA, et muni d'une diaphragme D, si la

teinture se fait par double circulation. Si le bain circule dans un seul sens, le diaphragme est placé

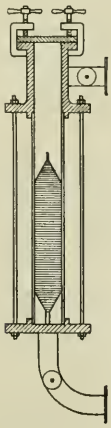


Tube perforé pour la teinture des fils en bobines.

à l'extrémité de la partie perforée. La présence de ce diaphragme force le liquide, en l'arrêtant, à passer à travers toute l'épaisseur de la bobine.

Dispositifs permettant l'échantillonnage en marche dans la teinture et le blanchiment par circulation du bain en appareil clos et sous pression [*L. Détré*] (B. F. 333678, 10 juill.-1er déc. 1903).

On relie à l'appareil à teindre un autre petit appareil en verre ou cristal renfermant une canette ou bobine. La circulation dans ce tube se fait comme dans le grand appareil, et on peut suivre

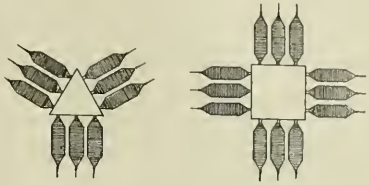


Dispositif pour échantillonner en cours de teinture.

toutes les phases de l'opération. Des robinets, placés sur les tubulures, permettent d'isoler le tube des bains de teinture sans arrêter celui-ci. La bobine ou canette peut être sortie par le couvercle mobile.

Dispositif pour la teinture des fils en pochets de renvideurs et canettes [*Détré*] (B. F. 333677, 10 juill.-1er déc. 1903).

Pour faciliter la manutention des canettes à teindre, on les dispose sur des supports ayant la forme d'un prisme polygonal à un petit nombre de côtés,



Dispositif pour placer les canettes à teindre.

De cette façon, il existe entre deux groupes de bobines consécutifs, un angle vide permettant de passer la main pour placer la bobine ou la soulever en la prenant par la base sans crainte de déformation ou d'éboulement.

IMPRESSION : MACHINES. — **Table à imprimer les tissus, papiers et produits analogues** [*Magne*] (B. F. 332566, 30 mai-31 oct. 1903).

L'appareil se compose d'une table ordinaire d'impression dont les dimensions peuvent varier suivant

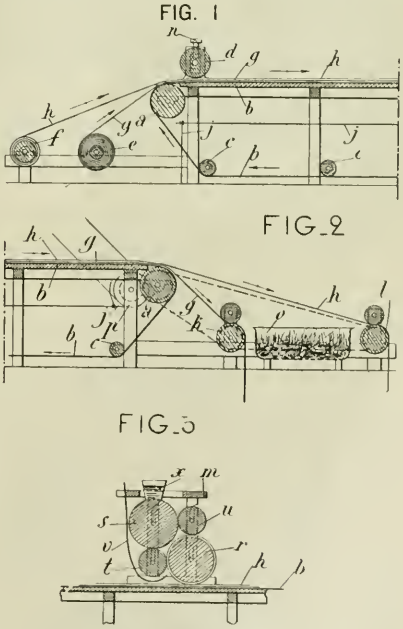


Table à imprimer les tissus.
Fig. 1, entrée du tissu; fig. 2, sortie du tissu; fig. 3, appareil auxiliaire pour l'impression par cylindres.

les applications et sur laquelle circule un tapis sans fin *b*, tendu par deux cylindres extrêmes *a*, *a*, dont

l'un, celui placé à la sortie, reçoit un mouvement de rotation soit à la main, soit mécaniquement, au moyen des poulies fixe et folle *p*, munies d'un débrayage *j*, pouvant être actionné de divers points de l'appareil. Le tapis *b* est guidé sur la table par deux rebords longitudinaux qui assurent sa marche en ligne droite, et au-dessous par de petits rouleaux guides c, c.

Une toile de coton *g*, provenant d'un rouleau *e*, portant une provision suffisante de ce tissu, s'applique directement sur le tapis roulant et marche avec lui à la même vitesse; cette toile a pour but d'assurer la propreté constante du tapis.

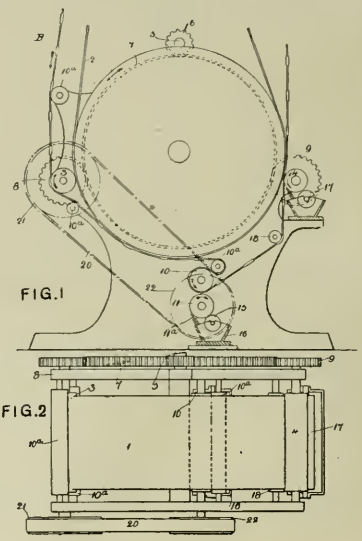
Le tissu à imprimer *h*, provenant d'un rouleau *f*, s'applique à son tour sur la toile de coton *g*, les deux étoffes sont pressées sur le tapis, à son entrée sur la table, par un cylindre compresseur *d*, dont la pression est réglée par des vis *n*; elles marchent ensuite avec le tapis jusqu'à l'extrémité opposée de la table, où la toile *g* est appelée par les rouleaux d'appel *k*, pendant que le tissu imprimé *h*, passe au-dessus d'un sécheur *o*, avant d'être appelé par les rouleaux *l*. Les rouleaux *k* et *l* reçoivent leur mouvement du cylindre *a*, par chaîne ou autrement.

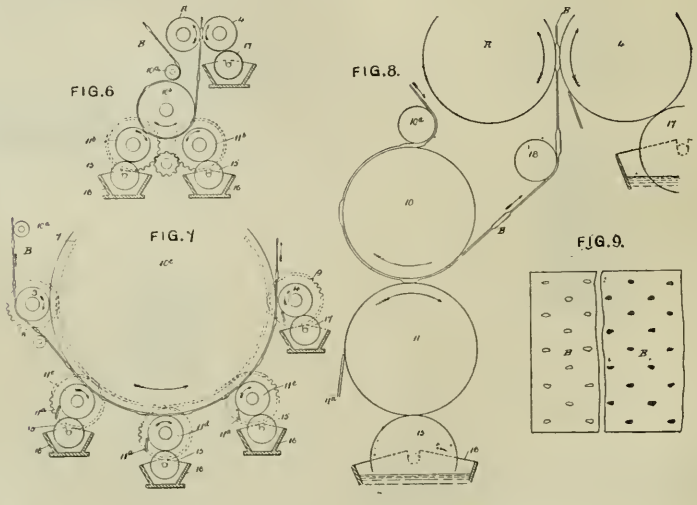
Dans son passage le long de la table, le tissu *h*, reçoit l'impression par autant d'ouvriers qu'il y a de couleurs à imprimer. Ces ouvriers, échelonnés le long de la table, n'ont pas à se déplacer, et chacun d'eux imprime sa couleur pendant le passage du tissu, de sorte que l'impression est complètement terminée quand ce tissu arrive à l'extrémité de la table.

L'appareil auxiliaire (fig. 3) se place sur la table à tapis roulant, décrite ci-dessus, lorsqu'on veut imprimer au moyen de cylindres gravés. Il se compose d'un bâti *m*, dans lequel tournent le cylindre gravé *r*, et les trois rouleaux à couleur *s*, *t*, *u*, dont l'un, *s*, reçoit la couleur de l'encrier *x*, et la transmet aux deux autres *t*, *u*, qui sont tous les deux en contact avec le cylindre gravé *r*. Ce dernier, reposant sur le tissu à imprimer, est entraîné par lui dans son mouvement, ou mis en mouvement avec une vitesse égale et l'impression a lieu d'une manière continue. Un écran *v* garantit le tissu à imprimer des maculatures possibles.

Perfectionnements apportés aux appareils pour imprimer et colorer les dessins gaufrés ou en relief des tissus [*The Calico Printer's Association Ld*] (B. F. 332822, 5 juin-9 nov. 1903).

Comme accessoire de machine, l'appareil comprend le rouleau ordinaire 1, autour duquel passe





Appareil pour imprimer et colorer les dessins gaufrés.

le doublier 1, B étant le tissu : le rouleau est commandé par deux autres à frictions 3 et 4 mis en mouvement par les engrenages, 6, 7, 8 et 9. Le porte-tissu caoutchouté 10 est mis en rotation par le tissu lui-même, conduit par une série de rouleaux 10^a, et s'appliquant bien à plat, sur le porte-tissu, les ornements en relief faisant saillie sur le fond du tissu qui se déplace dans un plan situé en arrière de celui des ornements (fig. 1 et 2).

Le rouleau imprimeur 11, lisse ou gravé, est monté sur un chariot que l'on peut faire voyager sur le bâti de la machine, pour approcher ou reculer le rouleau du porte-tissu.

Le rouleau imprimeur est mû d'une façon quelconque et la couleur lui est fournie par un rouleau *f*. Dans le cas de rouleau gravé, une racle enlève l'excès de couleur.

L'espace entre le porte-tissu et le rouleau correspond à l'épaisseur du tissu de fond, augmentée du relief du dessin. De cette façon, celui-ci est seulement en contact avec le rouleau d'épaisseur et se trouve colorié et tranche sur la couleur du fond.

Les figures 6 et 7 représentent des dispositions pour machine à imprimer en plusieurs couleurs; dans la figure 6, le porte-tissu a une dimension suffisante pour agir sur deux rouleaux imprimeurs; la figure 7 est la disposition à prendre quand il y a deux rouleaux.

Procédé et appareil pour impression sur les tissus des modèles de coupe pourvus de dessins et d'ornements [*Weiss*] (B. F. 332807, 5 juin-9 nov. 1903).

Les rouleaux d'impression présentent, soit en relief, soit en creux, outre les dessins et ornements dans une disposition correspondant aux modèles de coupe. On peut aussi y ajouter des textes pour assurer l'emploi exact des diverses coupes. Les lignes de coupe sont réparties sur les rouleaux d'impression pour éviter tout déchet à la mise en œuvre des étoffes.

Obtention par impression d'effets brillants semblables à la soie [*Société autref. Oldroyd et Blakeley*] (B. F. 333835, 15 juill.-4 déc. 1903).

Emploi d'un mélange de mica pulvérisé et de cellulose ou d'un de ses dérivés (nitrocellulose, viscose).

Ex. : 100 p. d'une solution à 15 % de nitrocellulose dans l'acétate d'amyle sont mélangés avec 8 à 10 p. de mica finement pulvérisé. On ajoute, pour assouplir, un peu d'huile de ricin ou de glycérine, on applique sur le tissu par impression et sèche.

PAPIERS. — **Imperméabilisation et coloration du papier et du carton** [*E. Ruch*] (B. F. 333667, 8 juill.-1er déc. 1903).

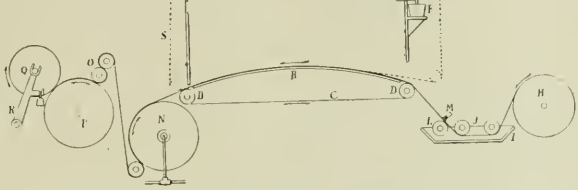
Emploi de silice ou de silicates d'alumine, de calcium de magnésium broyés à l'eau et mélangés ou non à de l'huile, de la glycérine, du savon ordinaire, etc.

L'enduit est appliqué à la brosse, au rouleau ou par vaporisation.

En le colorant on donne le ton voulu au papier.

Perfectionnements à la coloration, décors et impressions sur la surface des papiers, tissus de tout genre et tous autres matériaux bruts ou fabriqués [*Maunsell Smyth*] (B. F. 328100, 7 oct. 1902-14 déc. 1903).

Le papier ou le tissu passe dans une chambre A à fond convexe, entraîné par la bande sans fin C.



Dispositif pour colorer les tissus ou papiers par pulvérisation.

Un pulvérisateur E envoie dans la chambre sous forme de vapeur la couleur F, qui, par la gravité, se dissout sur le tissu en papier. Si on veut un dessin, on fait passer au-dessus du papier un dessin sans fin de ce repli dans la bande.

AVIS

PLACE DE PROFESSEUR

A L'ÉCOLE MUNICIPALE DE CHIMIE ET DE TEINTURE DE SAINT-ÉTIENNE (LOIRE)

Le maire de la ville de Saint-Étienne porte à la connaissance des intéressés qu'un emploi de professeur de chimie est vacant à l'École municipale de chimie et de teinture de cette ville.

Les cours de cette École ont lieu tous les soirs à 8 heures.

Le traitement de début du professeur est fixé à 1 800 francs.

Les candidats devront être français ou naturalisés et jouir de leurs droits civils et politiques.

Les demandes devront être adressées au secrétariat de la mairie avant le 20 février 1904 (dernier délai), en y joignant copie des titres obtenus.

PROGRAMME DES PRIX PROPOSÉS PAR LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE A DÉCERNER EN 1904

ARTS CHIMIQUES

Travaux théoriques.

1. — Médaille d'argent pour un mémoire sur la théorie et la fabrication des rouges à l'alizarine par le procédé rapide *basé sur l'emploi des corps gras modifiés et rendus solubles*.

2. — Médaille d'honneur pour la production par synthèse des matières colorantes de la cochenille.

3. — Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

On devra indiquer d'où provient l'infériorité des produits obtenus par les procédés décrits dans les traités de chimie, relativement à ceux que livre le commerce, et dire pour quelle cause la totalité de la matière colorante n'est pas transformée ou ne serait pas transformable en carmin.

Il s'agit donc de donner un procédé de préparation dont les produits puissent rivaliser, quant au prix et à la vivacité de la nuance, avec les meilleures marques du commerce; puis d'expliquer théoriquement l'extraction partielle du colorant, ainsi que l'action réciproque des agents employés.

4. — Médaille d'honneur pour une étude sur la matière colorante du coton, son isolement et son identité ou sa non-identité avec la matière qui fonctionne comme mordant dans les tissus de coton écrus ou insuffisamment blanchis.

5. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur la différence de composition entre les noirs d'aniline verdissables et inverdissables.

6. — Médaille pour un travail sur les modifications physiques et chimiques que subit la fibre du coton par sa transformation en oxycellulose. — Expliquer la détérioration produite par un passage alcalin ou par l'eau bouillante sur la fibre oxydée. Cette étude aurait pour but de jeter un jour nouveau sur une question ayant pour point de départ les observations de M. Jeanmaire (*Bulletin de la Soc. ind.*, t. **43**, p. 350).

7. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications chimiques qu'éprouve la laine sous l'influence des hypochlorites et, en général, du chlore et de ses composés oxygénés.

8. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, suivant le mérite des travaux envoyés, pour des mémoires traitant de la constitution d'une des matières colorantes employées dans l'industrie des toiles peintes et non encore complètement étudiées.

9. — Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

10. — Médaille d'honneur pour la théorie de la formation naturelle d'une substance quelconque du règne organique et sa reproduction par synthèse.

11. — Médaille, suivant le mérite, pour l'étude chimique de la graisse du rouge turc extraite par M. Driessen des tissus huilés et dégraissés destinés à la teinture. (Le travail de M. Driessen a été présenté au comité de chimie le 9 avril 1902; voir *Bulletin de la Soc. ind.* de juin 1902.)

Mordants.

12. — Médaille d'argent pour l'application, comme mordant ou comme colorant, de quelque métal non usuellement employé ou d'une modification nouvelle d'un des composés connus et employés dans l'industrie. Le composé devra être solide et l'application pratique.

13. — Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante :

« Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles et quelles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux? »

14. — Médaille d'honneur pour une étude sur les mordants de fer et le rôle qu'ils jouent dans la teinture suivant l'état d'oxydation et d'hydratation dans lequel ils se trouvent.

On sait que l'alizarine teint en violet roussâtre l'oxyde ferrique et l'on suppose que le mordant qui se prête le mieux à la teinture en violet est un oxyde ferroso-ferrique. D'autre part, Persoz a obtenu un très beau violet au moyen d'un mordant ferrique. Il s'agirait de déterminer :

1° Si le mordant généralement employé (pyrolignite de fer) donne lieu, effectivement, à un dépôt d'oxyde ferroso-ferrique sur la fibre;

2° Dans quelles conditions l'oxyde ferrique est susceptible de donner un violet normal.

15. — Médaille, suivant le mérite, pour un travail sur les mordants doubles ou multiples donnant une extension nouvelle aux faits actuellement connus dans cet ordre de phénomènes. L'auteur devra passer méthodiquement en revue les mélanges entre eux des corps susceptibles de fonctionner comme mordants, leurs mélanges avec les oxydes qui ne sont pas reconnus comme tels, et indiquer les résultats des teintures obtenues sur ces mélanges avec plusieurs classes de colorants.

Les études d'Horace Kœchlin (procès-verbaux du comité, t. **52**, p. 51, et **69**, p. 90), et de M. Prud'homme (t. **60**, p. 110, et **61**, p. 32), pourront servir de point de départ à ces travaux.

16. — Médaille d'honneur pour un procédé permettant de supprimer la préparation en matière grasse pour l'impression des couleurs vapeur en général.

17. — Médaille, suivant le mérite, pour une étude sur la manière dont les colorants basiques se fixent sur le mordant tannin et émétique.

Le tannin précipite les sels de fer, mais cette propriété ne se retrouve plus dans le dérivé tétracétylé, qu'on obtient en le traitant par l'anhydride acétique. Si le tannin est identique à l'acide digal-

$$C^6H^2 \begin{cases} CO^2H \\ OH \end{cases} - OH - O - OH - C^6H^2 \begin{cases} CO^2H \\ OH \end{cases}$$

lique, on peut en conclure qu'il réagit sur les sels de fer par ses OH et non pas seulement par ses CO^2H. Ce seraient ceux-ci qui précipiteraient les colorants basiques. D'autre part,

d'après M. P. Walden (1899), le tannin et l'acide digallique seraient des corps tout à fait différents.

Ce sont ces divers points de vue qu'il s'agit d'élucider et de concilier.

Couleurs.

18. — Médaille d'argent pour un noir d'aniline, ou un autre de même solidité, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire aux nuances auxquelles on l'associera.

Le noir d'aniline a l'inconvénient d'être détruit par le contact de bien des couleurs, notamment par les couleurs à l'albumine, ou bien, s'il n'est pas détruit, le contact manque de netteté, ce qui nuit à l'apparence de la marchandise. Le noir d'aniline a aussi quelquefois une influence désastreuse sur certaines couleurs pendant le vaporisage. Ce sont tous ces inconvénients qu'il s'agit de surmonter. Le nouveau noir pourra avoir n'importe quelle composition, pourvu qu'il présente les qualités de solidité et d'intensité nécessaires, et qu'il puisse s'associer aux couleurs vapeur.

19. — Médaille d'honneur pour un noir soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture, et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline.

20. — Médaille d'argent pour un bleu revenant à un prix qui en permette l'emploi, qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

Les bleus dérivés de l'indigo et additionnés d'une certaine quantité d'extrait de cochenille ammoniacale sont ceux généralement employés, mais ils donnent un bleu qui manque de fraîcheur.

Le bleu d'aniline conviendrait beaucoup sans sa grande fugacité à la lumière.

L'outremer a l'inconvénient d'être en partie détruit par l'acide sulfureux qui accompagne généralement la laine. Cette altération a surtout lieu pendant le vaporisage.

Enfin, le bleu de cobalt pourrait être employé avantageusement dans certains cas, si on parvenait à le livrer plus divisé et surtout moins dense que celui qu'on trouve dans le commerce.

21. — Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique, sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhérence par coagulation.

Le procédé de fabrication de ce bleu sur tissus devra être assez pratique et bon marché pour permettre son emploi en industrie.

22. — Médaille d'argent pour un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

23. — Médaille d'honneur pour un rouge au tannin aussi vif que le rouge d'alizarine, composé d'une matière unique et susceptible d'acquérir, par un passage en émétique, une solidité suffisante au savon. — La laque ainsi formée devra offrir à même hauteur de ton une résistance à la lumière au moins égale à celle du bleu indigo cuvé.

24. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

25. — Médaille d'argent, pour l'introduction dans le commerce, d'une matière colorante pouvant remplacer le campêche dans ses différentes applications, et offrant sur celui-ci un avantage sérieux comme stabilité et solidité.

Le campêche à l'état d'extrait est souvent ajouté à des couleurs vapeur pour en modifier les teintes. Son peu de stabilité donne lieu à de graves inconvénients lors de l'emploi de couleurs de cette nature.

26. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeur, spécialement applicable à la laine, se détachant par simple lavage, et composée d'éléments autres que le sel d'étain, l'hydrosulfite, les sulfites et les bisulfites.

Fixation des couleurs.

27. — Médaille d'argent pour une nouvelle méthode de fixation des couleurs d'aniline et qui permettrait de les obtenir à la fois aussi solides que par le procédé au tannin-émétique, et aussi résistantes à la lumière qu'elles le sont après le passage en sulfate de cuivre.

28. — Médaille d'honneur pour l'obtention d'un rouge alizarine vapeur sur tissu non préparé, aussi vif et aussi solide que le rouge habituellement employé en impression.

29. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

30. — Médaille d'argent pour l'impression au rouleau de poudres métalliques susceptibles de donner, avec ou sans cylindrage, l'éclat de l'or ou de l'argent, et de résister aux opérations de nettoyage nécessitées par les couleurs-vapeur imprimées en même temps que ces poudres, telles que vaporisage et savonnage.

31. — Médaille d'honneur pour un procédé de fabrication du tétrachlorure de carbone permettant à celui-ci de concourir, comme prix, avec le sulfure de carbone et de benzine. Le tétrachlorure de carbone étant ininflammable, et dissolvant facilement les matières grasses, pourrait, établi à un prix abordable, être employé pour le dégraissage des laines, la préparation de laques et de vernis, les dissolutions de caoutchouc, la destruction d'insectes nuisibles, et aurait son application dans la toile peinte pour divers genres, entre autres la dissolution des réserves grasses.

Aréométrie.

32. — Médaille d'honneur et une somme de 500 à 1000 francs, suivant le mérite, pour un manuel composé d'une série de tableaux indiquant la densité du plus grand nombre possible de composés minéraux et organiques, à l'état cristallisé et à l'état de solution saturée à froid.

La solubilité à d'autres températures trouvera une place accessoire dans le même travail.

Pour préciser cet énoncé, le tableau suivant indiquera le but à atteindre :

Formule.	Poids moléculaire.	SOLUTION SATURÉE A FROID.					Solubilité à d'autres températures.
		Température.	100 gr. eau dissolvant.	Densité de la solution.	Poids de la solution renfermant une molécule.	Volume de la solution renfermant une molécule.	

L'approximation demandée ne dépasse pas celle qui répond à des expériences techniques bien faites.

Les corps rares ou précieux pourront être exclus de ce travail, destiné spécialement aux branches suivantes : blanchiment, teinture et impression.

Drogues.

33. — Médaille d'argent pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

34. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une substance pouvant remplacer, dans l'industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

Les matières colorées en poudres fines ou en pâte, telles que l'outremer ou les laques fixées au moyen de l'albumine sur les différents tissus, ont plus ou moins d'adhérence sur ces tissus, suivant le plus ou moins d'albumine sèche employée. Il faut donc que la substance devant remplacer l'albumine produise des couleurs au moins aussi solides que le fait l'albumine dans les meilleures circonstances. Les couleurs fixées avec le nouvel épaississant devront supporter les différents passages, tels que savons, etc., et résister aussi bien au frottement que les mêmes couleurs fixées à l'albumine, sans leur donner plus de raideur.

35. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une albumine du sang décolorée, et ne se colorant pas par le vaporisage.

L'albumine du sang est restée jusqu'ici le meilleur, le seul substitut réel de l'albumine des œufs et si son emploi est limité à l'impression de certaines couleurs, cela est dû uniquement à sa coloration.

Une albumine du sang, suffisamment décolorée, pourrait donc remplacer le blanc d'œuf desséché dans toutes ses applications industrielles, mais il faudrait que cette albumine pût se vendre à un prix inférieur à celui de l'albumine des œufs, qu'elle n'eût pas perdu la propriété de se dissoudre complètement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, et qu'en dissolution elle présentât la même viscosité que l'albumine d'œufs.

36. — Médaille d'argent pour un manuel traitant de l'essai des drogues employées dans l'industrie de l'impression et de la teinture.

Blanchiment.

37. — Médaille d'argent pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

Les tissus introduits en Alsace, à charge de réexportation, sont marqués par la douane avec une encre composée de goudron, de noir de fumée et de plombagine. L'estampille ne peut être rendue visible après la teinture en uni des couleurs susmentionnées qu'en décolorant la partie du tissu sur laquelle la marque a été opposée (et qui nécessairement a dû être entourée d'un fil avant la teinture). Bien souvent il ne reste plus trace de l'estampille, et il résulte de ce fait de graves inconvénients pour le fabricant. Il s'agirait donc de trouver une encre qui non seulement résistât aux opérations du blanchiment, mais encore fît réserve sous les couleurs indiquées.

38. — Médaille d'argent pour un procédé pratique permettant d'enlever dans les tissus les taches de graisses minérales provenant du tissage.

Ce procédé devra être d'une application générale et ne pas renchérir sensiblement le prix du blanchiment des tissus.

Les taches de graisses minérales ne sont qu'imparfaitement enlevées par les procédés habituels de blanchiment et reparaissent dans les opérations de teinture et d'impression. Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.

39. — Médaile d'argent pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchiment des tissus de coton.

Le mémoire devra indiquer le rôle que joue la résine dans le lessivage des tissus, les proportions dans lesquelles elle doit être employée, le meilleur mode de préparation du savon de résine, ainsi que les qualités de résine qui conviennent le mieux.

40. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchiment et la coloration des tissus.

Les tissus pour impression étaient autrefois formés uniquement des filés en Louisiane, en Jumel et en Géorgie longue soie. Aujourd'hui une grande partie des tissus se fait en cotons d'Amérique de nature bien différente, et en cotons des Indes purs ou mélangés de cotons d'Amérique. Outre cela, soit par suite de la cherté des belles qualités, soit par suite du perfectionnement de l'outillage de nos filatures, on est arrivé à employer des classements inférieurs que l'on ne connaissait pas autrefois, et parmi lesquels, dans les années humides ou de gelées précoces, se trouvent des parties tachées ou décolorées, dont la fibre a déjà subi une altération préjudiciable. En un mot, la nature des filés destinés à la fabrication des tissus a subi des modifications qui, pour l'impression, présentent de graves inconvénients.

La mémoire devra indiquer la solidité relative des divers cotons, l'action qu'a sur eux le blanchiment, leurs affinités pour les mordants organiques et inorganiques, ainsi que celles qu'ils ont pour les matières colorantes.

41. — Médaille d'honneur pour un système de blanchiment continu, au large, et donnant un blanc aussi parfait que celui qu'on obtient par l'ancien procédé à la chaux et à la lessive de soude. Le prix de revient du blanc ainsi obtenu devra être assez bas pour en permettre l'application à la marchandise courante. Les systèmes existants ne sont pas exclus du concours.

Pour mettre le comité de chimie à même de se prononcer sur la valeur d'un pareil système et de faire des essais qu'il jugera nécessaires, un appareil monté en Alsace devra être mis à sa disposition au moment où la demande de prix sera faite.

42. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de laine dans le blanchiment et la coloration des tissus. — Indiquer quelles sont les sortes qui opposent au blanchiment le plus de résistance tant au point de vue du dégraissage qu'à celui du blanchiment proprement dit, et examiner si, dans certains cas, la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas supérieure à celle par l'eau oxygénée ou vice versa. — Déterminer, pour chaque espèce de laine, la rétrogradation provoquée par le vaporisage. — Enfin, examiner les

capacités tinctoriales de chacune de ces laines et les comparer entre elles.

Le prix pourrait être accordé pour un travail complet sur l'une de ces questions prise isolément.

43. — Médaille d'honneur pour un mémoire indiquant le rôle que jouent les différentes espèces de soie cultivées et sauvages dans le blanchiment, la teinture, l'impression et la charge.

44. — Médaille d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie.

Le blanchiment des laines et de la soie est encore très incomplet : les opérations réitérées par lesquelles on passe les laines et la soie suffisent à peine à les dégraisser et à réduire leur matière colorante, sans toutefois la détruire. Les laines et les soies d'apparence blanche tiennent cette qualité bien plus de celle de la matière première que de l'effet du blanchiment.

Le procédé que nous exigeons devra réussir sur toutes les qualités de laines ou soies, sans adjonction de l'azurage complémentaire, avec lequel on imite un faux blanc. Il devra supporter un vaporisage d'une heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression et ne pas affaiblir le tissu.

45. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur le blanchiment des tissus de coton, laine, laine et coton, soie, chanvre, lin et autres textiles.

L'auteur devra décrire les meilleurs procédés pour le blanchiment de ces tissus, et donner une explication raisonnée des diverses opérations que le blanchiment nécessite. Il faudra surtout avoir égard aux tissus destinés à l'impression et aux conditions essentielles que l'imprimeur exige d'un bon blanchiment. Ce traité devra, en outre, renfermer la description des appareils et machines dont on fait usage dans le blanchiment.

Impression.

46. — Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

Les couleurs chargées de sels de cuivre ou de sels de fer au maximum attaquent énergiquement les racles en acier, et les mettent promptement hors d'état de bien essuyer ; en même temps la couleur se charge de fer, ce qui est souvent un grave inconvénient. D'autres fois, l'attaque est beaucoup moins vive ; par exemple, quand elle n'est due qu'à la présence dans la couleur d'un excès plus ou moins grand d'acide acétique, ou d'une autre substance douée de propriétés acides faibles. Dans ce cas, le fonctionnement de la racle n'est plus sensiblement entravé ; mais, lorsqu'il s'agit de certaines couleurs absolument incompatibles avec la plus légère trace de fer, le travail n'en est pas moins rendu impossible ; c'est ce qui a lieu spécialement pour les *rouges alizarine*.

Les racles en composition, qu'on a tenté jusqu'à présent de substituer dans ces différents cas aux racles en acier, résistent suffisamment à ces actions dissolvantes, mais elles sont trop molles et manquent d'élasticité ; aussi s'usent-elles promptement par le frottement contre le rouleau gravé et contre les particules solides qui peuvent se trouver en suspension dans la couleur, d'où résultent des inconvénients encore plus graves que ceux que présentent les racles en acier.

Ce que nous demandons, ce sont des racles qui possèdent à la fois la résistance au travail mécanique des racles d'acier et la résistance aux actions chimiques des racles en composition.

Il y aurait lieu peut-être d'étudier l'influence que peuvent avoir sur les propriétés de l'acier les différentes substances que l'on peut y combiner en petites quantités, le tungstène par exemple.

Des essais ont déjà été faits avec le platine allié à une petite quantité d'iridium ; peut-être qu'en variant les proportions, on pourrait arriver à un meilleur résultat.

Rappelons aussi que, d'après Berzélius (1), une petite quantité de phosphore combiné au cuivre le rend si dur qu'on peut l'aiguiser et en faire des instruments tranchants ; Berzélius cite même un canif que Hedwig et Hjelm avaient fait faire avec cette combinaison.

47. — Médaille d'argent pour une brosse fournisseur pouvant avantageusement remplacer celles en crin, en soie de porc ou en tampico, actuellement employées. — Les inconvénients de ces brosses consistent dans le fait qu'elles abandonnent dans la couleur, pendant le travail, des soies qui se logent sous la racle et produisent des accidents d'impression connus sous le nom de traits de racles. — La brosse nouvelle devra ne pas rayer les rouleaux, ne pas s'attaquer au contact de couleurs acides ou alcalines, pénétrer dans la gravure pour la décrasser, se nettoyer facilement à l'eau tiède et son prix ne pas dépasser 100 francs. — L'emploi que l'on fait aujourd'hui du caoutchouc comme brosses de lavage permet d'espérer une solution dans cette voie.

48. — Médaille d'honneur pour un système permettant la suppression des doubliers dans l'impression avec une économie notable. Ce système devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement d'Alsace.

L'inconvénient des divers systèmes qui reposent sur l'emploi d'un drap caoutchouté que l'on soumet à un lavage, puis à un séchage soit à l'air chaud, soit sur tambours de vapeur, consiste dans l'impossibilité d'éliminer l'eau interposée dans les fissures du caoutchouc. Sous la pression des rouleaux, cette eau d'interposition s'extravase dans le tissu que l'on imprime et y détermine le coulage des couleurs. Il s'agirait de trouver un enduit au caoutchouc qui fût à l'abri du fissurage, ou un coursier d'une autre nature, n'offrant pas cet inconvénient. — La solution de cette question permettrait à son auteur de concourir pour le prix Émile Dollfus.

49. — Médaille d'argent pour un mandrin s'adaptant facilement à des rouleaux de diamètres différents.

50. — Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

L'impression avec un grand nombre de rouleaux prend tous les jours plus d'extension ; mais, à côté d'une netteté d'impression, d'une exactitude de cadrage et d'un débit de travail que ne possédait encore aucune machine à imprimer, les machines à rouleaux actuelles, employant exclusivement la

1) Berzélius, 1re édition française, t. **3**, p. 36.

gravure en creux, présentent de graves inconvénients.

Les couleurs déposées sur l'étoffe par les premiers rouleaux, avec lesquels elle est en contact, s'écrasent en passant avec une forte pression sur les rouleaux suivants, et se réimpriment successivement sur les parties non gravées de ces rouleaux.

Non seulement ce laminage ternit les nuances et affaiblit beaucoup leur intensité, au point que, pour y parer, il faut recourir à des concentrations dispendieuses; mais les couleurs ainsi réappliquées sur les rouleaux, étant incomplètement reprises par les contre-racles, vont se mélanger avec les couleurs qui suivent et les souillent à mesure que le travail avance.

La suppression de ces inconvénients, dont la gravité augmente avec la cherté des couleurs vapeur actuelles, serait un des plus beaux et des plus fructueux succès que la fabrication des toiles peintes pût attendre de la mécanique.

Dans ce but, on avait imaginé des machines à surface, dans lesquelles, soit tous les rouleaux, soit un certain nombre d'entre eux seulement, étaient gravés en relief.

Ordinairement ces rouleaux étaient en bois, et des clichés en métal y étaient fixés. Il est évident que de pareils rouleaux devaient facilement se déranger, et que cette gravure ne pouvait s'appliquer qu'à des impressions très grossières.

Il s'agit donc, pour résoudre la question, de combiner une machine à rouleaux de telle sorte qu'elle soit exempte des inconvénients précités, et qu'elle donne une impression aussi parfaite que celle obtenue avec les machines actuelles à rouleaux gravés en creux.

Cette machine devra pouvoir imprimer au moins huit couleurs et avoir fonctionné dans la Haute-Alsace d'une manière régulière et continue pendant un an au moins.

Vaporisage.

51. — Médaille d'honneur ou d'argent pour un mémoire traitant du vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Gravure.

52. — Médaille d'honneur ou d'argent pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

Les concurrents devront indiquer un moyen nouveau d'exécution, produisant sur les méthodes actuelles un avantage notable sous le rapport de l'économie ou de la promptitude d'exécution.

Le choix d'une matière première d'un prix sensiblement moins élevé que le cuivre jaune ou rouge employé aujourd'hui, serait regardé comme satisfaisant à la question.

Les nouveaux procédés indiqués, quelle que soit leur nature, devront avoir reçu la sanction de la pratique.

53. — Médaille d'honneur pour un traité ou pour une étude sur la morsure des rouleaux au moyen des acides ou des sels métalliques jouissant de propriétés acides, tels que certains sels de fer, par exemple.

L'auteur devra examiner l'action de ces corps sur la profondeur, la netteté et la rapidité de la morsure, principalement sur le cuivre et l'acier.

Une étude limitée à l'attaque du cuivre serait suffisante pour répondre au programme.

54. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un des sujets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression.

Gravure en creux pour planche plate et rouleau.

Métaux employés, avec leur appréciation : cuivre, laiton, etc., etc.

Différents systèmes de gravure, avec la description raisonnée des machines employées pour chacun.

Décalquage des dessins.

Gravure au burin.

Gravure à l'eau forte.

Machine à guillocher.

Machine pantographique.

Manière de graver les picotages, les fonds, les fondus, etc., pour chacun de ces systèmes.

2° Gravure des planches servant à l'impression.

Gravure en relief pour impression à la planche ou à la perrotine.

Principes de ce genre de gravure.

Mise sur bois, différents procédés.

Différentes espèces de bois employées; qualités et défauts de chacune.

Outils employés; leur appréciation.

Gravure en laiton pour picotages et contours.

Gravure à l'alliage fusible; clichés; machines à brûler; différents systèmes; leur appréciation.

Feutrage des planches.

Dans toutes ces opérations, indiquer, autant que possible, des recettes sûres et pratiques, des procédés éprouvés et consacrés par l'expérience, en justifiant l'utilité des méthodes suivies.

Électricité.

55. — Médaille d'argent pour une application nouvelle quelconque de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, de la teinture et de l'impression.

Généralités.

56. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, pour la découverte ou l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

Un accident de fabrication arrivé au dernier moment nous met dans l'obligation, pour ne pas retarder l'apparition du présent numéro, de remettre au mois prochain la publication des belles teintures ombrées de MM. Hannart frères. Nos lecteurs trouveront ces cartes encartées dans le numéro du 1er mars.

Le Directeur-Gerant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Supplément à la

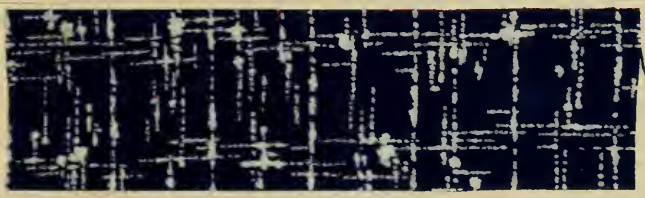
Revue Générale des Matières Colorantes.

Paranitraniline C et Couleurs Diamines.

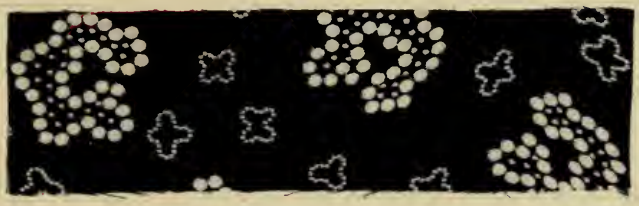
Rongé à l'Hyraldite A.

(Brevet Descamps.)

Paranitraniline C.



Bleu pur Diaminogène N, brev. s. g. d. g.
diazoté et développé au Béta-Naphtol.



Bleu Diaminogène 3RN, brev. s. g. d. g.
diazoté et développé au Béta-Naphtol.

Oxydiaminogène OB, brev. s. g. d. g.
diazoté et développé à la Diamine.

Enlevage à l'Hyraldite.

A) Rouge de Paranitraniline.

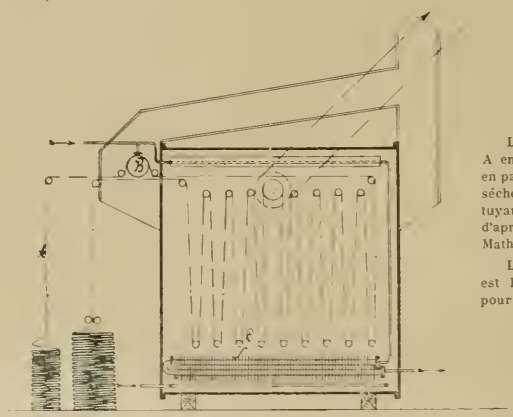
Faire dissoudre
400 gr. Hyraldite A dans
200 „ eau et ajouter
400 „ épaississant neutre d'adragante et d'amidon
env. 1 kilo.

Épaississant neutre d'adragante et d'amidon:
100–120 gr. amidon
490–470 „ eau
400 „ solution de gomme d'adragante
10 „ glycérine
env. 1 kilo.

La gomme et le britishgum peuvent également être employés comme épaississants.

Après l impression, le tissu est soigneusement séché et vaporisé pendant 3 à 5 minutes (en un passage).

Pour obtenir de bons résultats, il est bon que la vapeur soit aussi chaude et aussi sèche que possible. La température intérieure du Mather-Platt doit être d'env. 102 – 105° C., ce qu'on obtient facilement en réduisant au minimum les ouvertures à l'entrée et à la sortie de la marchandise. En outre on peut augmenter la surface de chauffe à l'intérieur du Mather-Platt (voyez la figure ci-contre).



La marchandise à ronger A entre dans le Mather-Platt en passant sur le petit tambour sécheur B. Le nombre des tuyaux à ailettes C est fixé d'après les dimensions du Mather-Platt.

Le reste de l'aménagement est le même que d'ordinaire pour le Mather-Platt.

Après le vaporisage la marchandise est lavée (et chlorée suivant le cas), puis séchée.

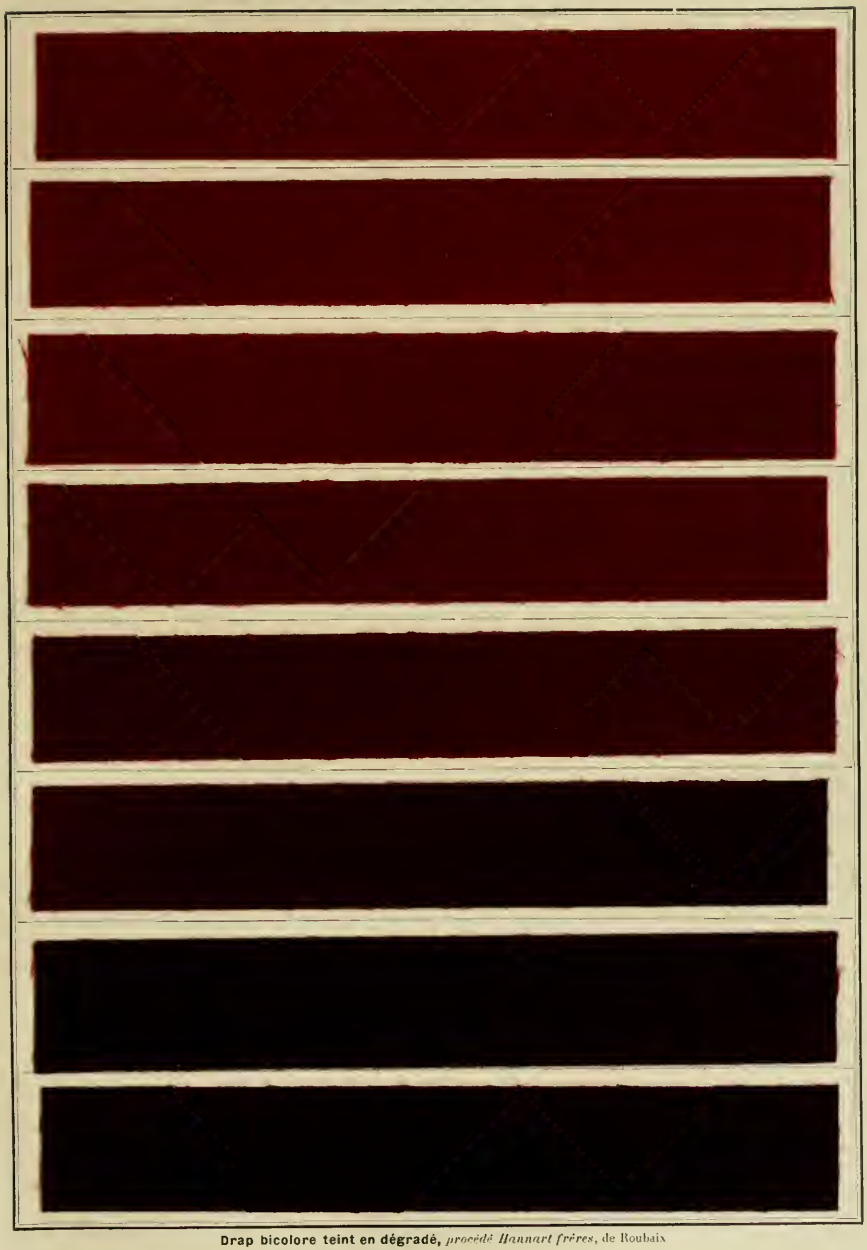
B) Couleurs Diamine.

Le rongeant employé pour l'enlevage sur rouge de Paranitraniline l'est également pour les Couleurs Diamine; il faut toutefois observer que les Couleurs Diamine se laissent ronger bien plus facilement et que par conséquent la quantité d'Hyraldite peut être notablement réduite.

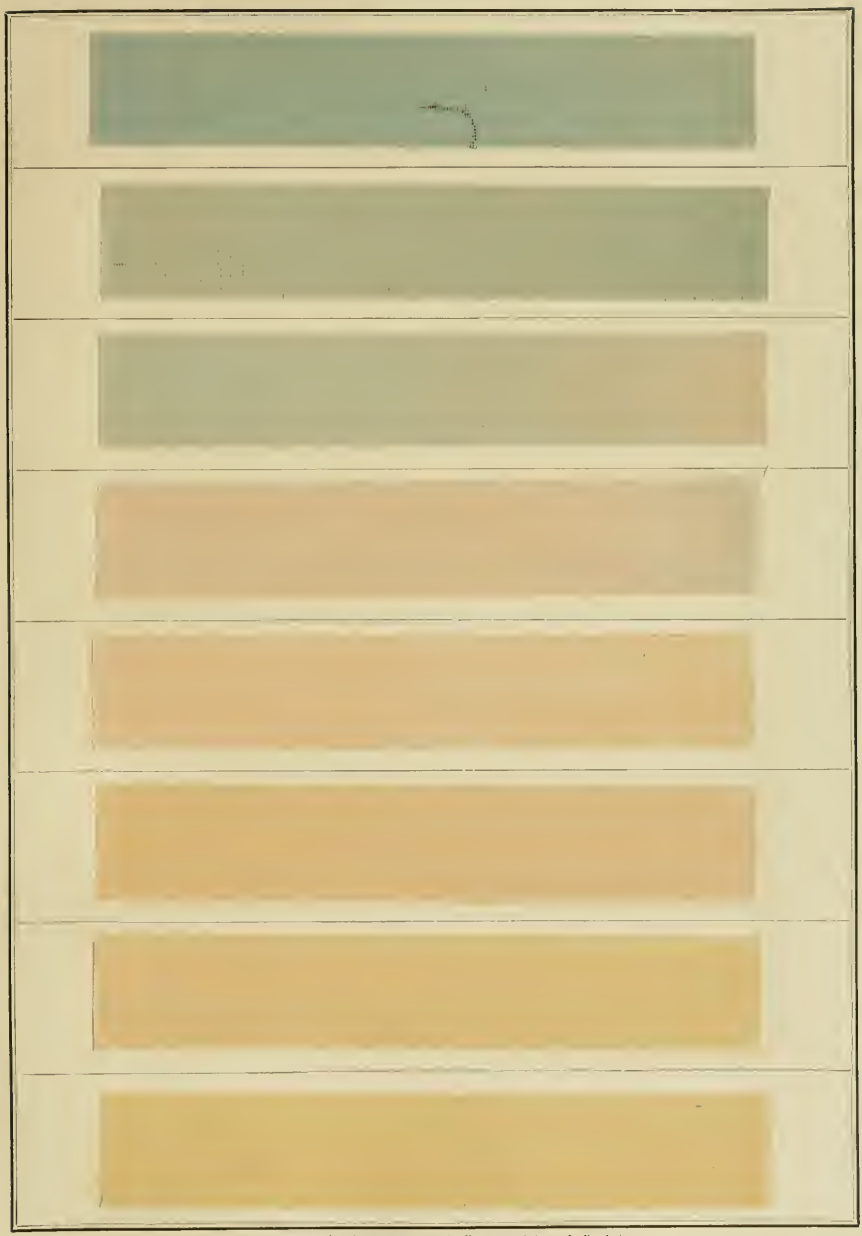
Faire dissoudre
250 – 400 gr. Hyraldite A dans
250 – 200 cc. eau et ajouter la solution, à
500 – 400 gr. épaississant neutre d'adragante et d'amidon.

Épaississant neutre d'adragante et d'amidon:
100 – 120 gr. amidon
490 – 470 „ eau
400 „ solution de gomme d'adragante 65:100
10 cc. glycérine
faire bouillir le tout pendant ½ heure et laisser refroidir en remuant.

Le vaporisage de la marchandise imprimée se fait de la manière précédemment indiquée. Après le vaporisage, laver la marchandise (suivant le cas savonner légèrement) puis sécher.



Drap bicolore teint en dégradé, *procédé Hannart frères*, de Roubaix



Voile ombré tricolore, *procédé Hannart frères*, de Roubaix

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 87. — Tome VIII — 1er mars 1904

MÉTHODE D'ÉVALUATION PAR TEINTURE DE LA PURETÉ DE LA PARANITRANILINE

Par M. Émile BLONDEL.

La fabrication très délicate des dérivés nitrés de l'aniline ne permet pas toujours d'obtenir ces corps à l'état de pureté absolue, c'est-à-dire privés de leurs isomères.

Et cependant, cette parfaite séparation, cette pureté rigoureuse, sont indispensables pour la perfection et la régularité des résultats que l'on recherche aussi bien en teinture qu'en impression.

Si l'on considère, en effet, que l'orthonitraniline fournit, avec le β-naphtol, un orange franc, la métanitraniline un orangé rouge, et la paranitraniline un rouge pur, on comprendra que la moindre trace de ces isomères, surtout de l'ortho, communique une teinte jaune désagréable à la belle teinte rouge obtenue avec la paranitraniline. Comme ce corps est aujourd'hui universellement employé à la production de ces rouges incomparables, autant par leur éclat, leurs grandes qualités de résistance, que par leur prix relativement peu élevé, il est donc intéressant d'avoir un moyen simple et rapide de vérifier sa pureté.

Chimiquement, les trois isomères de la même nitraniline se distinguent, en dehors des réactions particulières qu'ils engendrent, surtout par leur point de fusion différent.

Ceux-ci sont, d'après Hubner, les suivants :

Ortho	94-97° C.
Méta	114 —
Para	146 —

On conçoit aisément combien est difficile l'évaluation de la pureté d'une paranitraniline qui contiendrait un peu d'ortho si l'on devait recourir à la seule observation du point de fusion.

C'est pour chercher à établir une méthode plus précise et plus tangible, que, sur la demande de M. Léon Lefèvre, directeur de cette *Revue*, nous avons effectué quelques essais avec une paranitraniline pure, supposée telle du moins, après des essais comparatifs entre les diverses marques les plus estimées. Hâtons-nous de dire à ce sujet que la plupart des grandes fabriques de matières colorantes livrent aujourd'hui la paranitraniline dans un état de très grande pureté qui ne laisse le plus souvent entre elles que l'embarras du choix.

Ces essais, faits avec la plus scrupuleuse attention, ont porté sur quatre paranitranilines :

1°	Paranitraniline pure.		
2°	—	additionnée de 3 %	d'ortho.
3°	—	— 6 %	—
4°	—	— 10 %	—

Les mélanges ont été faits entre amines mêmes, et, par conséquent, la salification et la diazotation se sont opérées sur les mélanges titrés. Ces opérations ont été menées de manière à mettre en œuvre tout le produit utilisable, et il est facile de voir, par l'examen des échantillons ainsi obtenus, que cette méthode de recherche est parfaitement exacte et peut permettre d'établir, avec une gamme suffisamment étendue, le dosage comparatif de quantités infimes de l'isomère nuisible.

L'influence d'une addition de 3 % d'ortho est, en effet, très perceptible, et on verrait encore suffisamment une influence pour une addition de 1 1/2 % par exemple, ce qui est une approximation suffisante pour une analyse industrielle.

Ce moyen est donc commode et rapide, puisqu'il suffit d'avoir un type pur de rouge para et de lui comparer les teintures faites avec le produit supposé contenir une certaine quantité d'orthonitraniline.

C'est cette dernière seulement qui est susceptible de se trouver en mélange avec son isomère para, car les deux se forment simultanément lors de la nitration de l'aniline.

A PROPOS DES HYDROSULFITES STABLES

L'emploi des combinaisons d'hydrosulfite et d'aldéhyde formique, du moins comme rongeants, ne semble pas devoir rester le monopole des Farbwerke de Hoechst (*R. G. M. C.*, 1903, p. 321). Les lecteurs de cette *Revue* ont vu en effet, dans le numéro de février 1904, que la Manufacture lyonnaise de matières colorantes à Lyon, succursale de la maison Cassella et Cie, était concessionnaire d'un brevet pris par M. L. Descamps pour la préparation d'un nouveau rongeant dit *hyraldite*.

M. L. Descamps avait déjà breveté un procédé de préparation d'un hydrosulfite de calcium spécial, stable, auquel il avait donné le nom de *redo* (*R. G. M. C.*, 1903, p. 35 et 85), plus particulièrement destiné au montage des cuves d'indigo.

L'hyraldite est différente du redo, et si le brevet français qui la concerne, et pour lequel le secret a été demandé pour un an, conformément aux dispositions de la loi française sur les brevets, n'a pas encore été publié, on connaît néanmoins, par le brevet anglais n° 19476, la façon d'obtenir le nouveau réducteur.

D'après ce brevet, qui vient de paraître, l'hyraldite est fabriquée de la façon suivante :

« L'invention consiste dans la préparation de composés provenant de l'action des aldéhydes primaires ou secondaires, ou de corps analogues sur les hydrosulfites. On peut obtenir ces composés, en faisant réagir la formaldéhyde sur les hydrosulfites des bases alcalines, alcalino-terreuses, ou d'autres métaux, soit en solution, soit en pâte, soit à l'état sec. Par exemple, on fait réagir 20 parties de formol à 40 % sur 80 parties d'hydrosulfite de calcium, de concentration telle que 1 partie d'indigotine pure en exige 2 parties, pour être réduite. Les nouveaux composés sont très stables à l'état sec, et résistent à une température élevée. Celui qu'on obtient avec la formaldéhyde peut être séché à 100°, dans un courant d'air chaud, sans se décomposer.

« Ces combinaisons d'aldéhydes et d'hydrosulfite possèdent les propriétés de réducteurs et de rongeants énergiques, sous l'action de la chaleur humide, vaporisage avec ou sans pression. »

Le brevet français sur le même sujet n'a pas encore paru, car il est probable, comme nous le disons ci-dessus, qu'il a été demandé avec la clause du secret pendant un an, mais sa teneur ne doit pas différer du texte du brevet anglais.

On conçoit maintenant la raison pour laquelle notre collaborateur écrivait dans la *R. G. M. C.* (1903, p. 321) à propos des hydrosulfites NF et Z des Farbwerke (M. L. B.) : « Une question de brevet, non encore résolue, empêche jusqu'à présent ces produits d'être vendus en France. » En réalité, c'est le brevet L. Deschamps qui y met obstacle, nous le voyons aujourd'hui.

Une question intéressante se pose tout naturellement, c'est celle de la priorité d'invention.

Il plane une certaine obscurité sur les origines du produit préparé par les Farbwerke (M. L. B.), dont les brevets n'ont pas encore paru non plus.

Par contre, le procès-verbal des séances du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, du 11 novembre 1903 et des 13 et 25 janvier 1904 (*R. G. M. C.*, 1904, p. 21, 79 et 81) renferme des documents intéressants.

Ce sont trois plis cachetés déposés par la manufacture Em. Zundel de Moscou, les 7 octobre et 15 décembre 1902 et le 7 avril 1903, indiquant la préparation d'un composé d'hydrosulfite et d'aldéhyde formique et son emploi comme rongeant, ou pour la fixation de certains colorants, l'indigo en particulier. Ces résultats seraient dus à la collaboration de quatre chimistes de la maison Em. Zundel.

D'autre part, certains bruits ont circulé dans ces derniers temps sur la cession fort avantageuse, mais moralement peu louable, qui aurait été faite par un chimiste d'impression, à une maison allemande, de procédés qui seraient basés sur les mêmes principes.

Tout cela n'éclaircit pas la question de priorité, mais peut-être que, quand tous les documents seront publiés, la lumière se fera complète et que justice sera rendue à chacun suivant ses mérites.

L.

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES (1)

Par M. Albin HALLER.

(5e article.)

FRANCE

Dans ce qui précède, comme dans le texte même de notre rapport, nous nous sommes efforcé de rendre à chaque peuple la part qui lui revient dans l'édification de cette œuvre scientifique et industrielle qui est la marque caractéristique du XIXe siècle. Nous avons fait voir que dans ce labeur incessant qui a fait de la chimie une science maîtresse, le nom de notre pays figure en tête de toutes les découvertes importantes, de toutes les innovations qui ont marqué

(1) Voy. la bibliographie, p. 319, t. 7.

les différentes étapes de la rapide évolution de cette branche du savoir humain. Savants et industriels ont en effet montré l'initiative la plus heureuse et ont su, les uns, donner le jour à de nouveaux compartiments de l'activité nationale, et, les autres, lui ouvrir des horizons et des voies, inconnues jusqu'alors.

La première moitié de cette période remarquable a été particulièrement féconde en créations de tout genre, grâce à l'alliance étroite et à la collaboration constante des hommes de science et des industriels, et, si vers la fin de la seconde moitié du siècle, notre pays n'a pas su conserver le rang qu'il avait atteint dans la production industrielle, comme d'ailleurs dans la production intellectuelle, cela tient à un ensemble de causes sur lesquelles nous avons l'intention d'insister plus loin.

L'exposition de nos produits chimiques et pharmaceutiques a montré que, prise dans son ensemble, notre industrie chimique a fait des progrès marquants depuis 1889, et qu'elle tient une place des plus honorables parmi celles des nations qui se partagent le marché international. Si dans certaines branches, comme celle des matières colorantes et de la plupart des produits organiques de synthèse, l'Allemagne a montré une supériorité universellement reconnue, beaucoup de matières, appartenant à la classe des produits pharmaceutiques ou faisant partie de ce qu'on appelle la petite industrie chimique, étaient plus pures, plus belles, avaient un aspect plus engageant que les matières similaires exposées par les nations étrangères. Le désir inné qu'a tout fabricant français de faire beau et pur, se manifeste, en effet, principalement à l'égard de ces derniers produits, dont la bonne préparation relève de la conscience et de l'amour-propre.

Quant aux autres branches de l'industrie, comme la grande industrie chimique, la fabrication des parfums, la savonnerie, la stéarinerie, la préparation des couleurs minérales, des vernis et des laques, l'industrie des colles et des gélatines, les produits élaborés par nos nationaux ne le cèdent en rien comme beauté, comme qualité et comme pureté, aux produits correspondants de leurs concurrents étrangers.

Nous n'hésitons pas à le répéter, malgré les diverses causes, dont quelques-unes capitales, qui ont empêché les différents compartiments de cette industrie de prendre un essor comparable à celui qu'ils ont pris ailleurs, et notamment en Allemagne, nous constatons chez la plupart de nos industriels un désir marqué, évident de faire œuvre d'initiative, de perfectionner leur méthodes de travail en s'appuyant sur la science, d'affronter enfin la lutte, tout en gardant les traditions de loyauté, de probité et d'honneur qui forment la caractéristique de l'industrie et du commerce français.

Si maintenant nous jetons un coup d'œil sur nos transactions, nous remarquons : 1° que sous la rubrique « produits chimiques » comprenant tous les produits de la grande industrie, nos importations ainsi que nos exportations suivent une progression ascendante sans que, toutefois, les dernières puissent dépasser les premières ; 2° que nos échanges concernant les teintures préparées (extraits tinctoriaux et les couleurs dérivés du goudron de houille), vont sans cesse en diminuant depuis 1867, qu'il s'agisse des exportations ou des importations ; 3° que notre production en couleurs minérales est supérieure à notre consommation, puisque nos exportations, toujours en progression, dépassent nos importations ; 4° que l'industrie des produits groupés sous la rubrique « compositions diverses » (savons, parfums, médicaments composés, amidon, produits stéariques, colle, gélatine) et dont les exportations sont dix fois supérieures aux importations, est dans une situation des plus satisfaisantes, puisqu'elle ne cesse pas de se développer ; 5° que si nos importations des produits dénommés « huiles et sucs végétaux » sont manifestement supérieures aux exportations, qui, du reste, vont aussi en augmentant, cela tient à ce que ce groupe d'articles comprend des corps gras exotiques nécessaires à la savonnerie, ainsi qu'un ensemble d'autres matières premières comme les huiles essentielles, les gommes, les résines, le camphre et surtout le caoutchouc dont les entrées, en 1900, se sont élevées à 3 614 700 kilogrammes d'une valeur de 52 790 892 francs.

MOYENNE DÉCENNALE DES IMPORTATIONS ET DES EXPORTATIONS DES DIFFÉRENTS GROUPES DE MATIÈRES ET DE PRODUITS CHIMIQUES FABRIQUÉS.

Commerce spécial.

DÉSIGNATION.	IMPORTATIONS			EXPORTATIONS		
	de 1867 à 1876.	de 1877 à 1886.	de 1887 à 1896.	de 1867 à 1876.	de 1877 à 1886.	de 1887 à 1896.
	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.
Produits chimiques	35 686	61 623	81 198	43 288	56 610	54 540
Teintures préparées	36 698	37 566	26 132	27 157	30 498	28 384
Couleurs	4 517	3 905	4 631	9 109	8 247	9 487
Compositions diverses	7 708	12 868	7 336	51 540	41 179	46 650
Huiles et sucs végétaux	64 286	86 361	80 491	26 720	39 153	63 675

IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS DES DIFFÉRENTS GROUPES DE MATIÈRES PREMIÈRES ET DE PRODUITS CHIMIQUES FABRIQUÉS PENDANT LA PREMIÈRE PÉRIODE DÉCENNALE.

Commerce spécial.

DÉSIGNATIONS.		1892.	1893.	1894.	1895.	1896.	1897.	1898.	1899.	1900.	1901.
IMPORTATIONS											
Produits chimiques	Kilogrammes	455 478 000	393 431 000	426 218 000	480 461 000	573 294 300	595 307 200	600 660 500	643 790 500	631 047 700	567 834 600
	Francs	95 939 478	82 497 826	83 835 688	93 971 961	113 482 467	109 867 566	109 670 678	21 404 615	134 659 077	115 643 000
Teintures préparées	Kilogrammes	8 677 000	6 763 000	6 897 000	8 513 000	9 682 500	5 945 800	8 595 800	7 912 700	8 115 900	5 849 300
	Francs	30 119 973	27 116 048	22 290 220	26 147 418	26 566 993	19 064 838	18 170 508	17 709 985	17 674 787	14 166 000
Couleurs	Kilogrammes	5 875 000	5 522 000	6 503 000	5 986 000	6 795 200	7 714 400	7 392 000	8 887 900	9 272 400	10 392 200
	Francs	5 000 255	4 631 439	4 680 016	4 527 418	4 645 721	4 686 155	4 581 845	4 156 174	4 858 210	4 827 000
Compositions diverses	Kilogrammes	6 555 000	3 685 000	4 959 000	4 086 000	5 305 100	4 794 000	5 103 100	5 949 200	6 190 700	5 588 100
	Francs	5 336 636	4 200 434	4 766 616	5 149 123	5 516 377	5 495 206	6 251 164	6 989 293	8 000 116	7 500 000
Huiles et sucs végétaux	Kilogrammes	71 775 700	77 736 800	78 062 300	75 003 600	86 840 600	115 843 100	125 762 600	141 857 900	109 346 300	101 627 100
	Francs	80 362 816	80 835 697	77 854 972	74 484 224	86 687 950	102 063 648	104 295 932	130 599 567	120 691 082	116 004 000
EXPORTATIONS											
Produits chimiques	Kilogrammes	304 021 000	300 023 203	321 785 060	334 279 000	393 760 100	492 621 300	499 922 409	537 769 500	568 903 700	548 273 800
	Francs	58 145 828	53 411 301	56 688 334	61 874 121	62 475 226	75 418 255	75 331 176	83 748 521	88 343 306	92 155 000
Teintures préparées	Kilogrammes	17 347 000	15 091 000	14 825 000	19 479 000	18 810 700	19 474 500	19 957 100	20 114 100	16 819 700	16 233 500
	Francs	31 044 675	29 567 336	25 130 864	30 324 418	23 638 400	22 765 098	21 933 089	21 732 126	16 815 018	16 471 000
Couleurs	Kilogrammes	24 135 000	25 585 000	24 953 000	29 683 000	31 916 900	30 201 000	33 450 400	37 496 800	39 713 500	37 486 200
	Francs	8 726 914	9 129 895	9 227 511	10 419 068	9 932 969	10 018 822	10 633 241	11 590 017	11 145 266	10 914 000
Compositions diverses	Kilogrammes	52 234 200	45 004 900	47 242 900	49 451 400	50 018 800	51 986 300	48 179 100	56 196 500	55 364 500	59 384 300
	Francs	49 401 955	45 875 546	47 009 370	50 203 329	49 736 494	52 395 697	49 064 006	58 436 575	58 483 586	60 512 000
Huiles et sucs végétaux	Kilogrammes	90 178 000	89 171 600	82 405 000	84 371 000	86 356 800	85 403 300	73 226 400	90 654 600	89 213 900	87 313 400
	Francs	70 089 195	67 809 783	61 576 855	63 680 512	61 685 473	65 596 440	61 351 182	78 259 119	80 117 069	75 711 000

Or, si dans la mesure où ils sont comparables, nous mettons nos échanges en regard de ceux de l'Allemagne, l'unique rivale dont la concurrence se fasse réellement sentir sur notre industrie chimique, nous constatons que, sauf les matières comprises sous les noms de vernis, laques, colles et huiles de résines, les exportations de tous les autres produits fabriqués par les Allemands dépassent notablement les importations.

Il est, en outre, important de faire remarquer que ce sont précisément les produits dont la fabrication nécessite l'intervention constante de l'homme de science qui sont l'objet d'une exportation sans cesse grandissante. Pour prendre des exemples, comparons les échanges pendant l'année 1901, des produits figurant sous les deux rubriques suivantes :

DÉSIGNATIONS.		IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS.
		fr.	fr.
Produits chimiques (1).	France.....	134 659 000	88 343 306
	Allemagne...	44 436 25	142 425 000
Teintures préparées.	France.....	17 674 787	16 515 048
	Allemagne...	23 152 500	188 991 250

(1) Les produits français groupés sous cette rubrique correspondent à peu près aux acides, bases, sels ordinaires, qui figurent dans les statistiques de douane allemandes. — De même, nos teintures préparées ont comme équivalent les matériaux de peinture, couleurs en général.

Causes d'infériorité de quelques-unes de nos industries chimiques. — Nous nous sommes longuement étendu sur les causes diverses auxquelles l'industrie chimique allemande doit sa suprématie actuelle. En les détaillant et les analysant, nous avons implicitement mis en évidence les points faibles de notre propre industrie, ainsi que les causes qui ont influé et influent encore sur son développement.

Parmi ces causes, il y en a de générales qui atteignent notre production nationale tout entière, industrielle et agricole. Nos charges excessives constamment en progression, le manque d'idées directrices de nos assemblées délibérantes où ces importantes questions de production sont, de plus en plus, reléguées au second plan, cette dangereuse manie qu'ont certains partis de vouloir transformer notre pays en une sorte de laboratoire expérimental destiné à faire l'essai de réformes, parfois louables en soi, mais dont la plupart sont, à l'heure actuelle, incompatibles avec la concurrence que nos producteurs sont obligés de soutenir avec l'étranger, les difficultés sans cesse croissantes que rencontrent nos chefs d'industrie avec leur personnel ouvrier, que des esprits imprévoyants rendent indisciplinés en les gavant d'idées chimériques à force d'être généreuses, la cherté de la main-d'œuvre le renchérissement des matières premières qui en résulte, l'insuffisance et le défaut d'organisation de nos moyens de transport, cette espèce d'empirisme qui règne encore en maître dans beaucoup de nos usines où des progrès réels ne peuvent être réalisés que par l'intervention constante de la science sous sa forme créatrice, l'indifférence que professent nombre de nos industriels à l'égard de cette science et des établissements d'instruction supérieure qui sont destinés à la cultiver et à la propager, les lacunes que notre haut enseignement, etc., sont des motifs suffisants à ce malaise dont souffre toute notre industrie.

Ajoutons à cela que la diffusion des connaissances aidant, la facilité avec laquelle tous les peuples, même les moins avancés, peuvent en bénéficier, suscitent chez eux le désir de s'affranchir de la tutelle étrangère et d'organiser, dans le pays même, usines et fabriques, dans le but d'avoir une industrie nationale.

Dans le cours de notre exposé nous verrons, en effet, les efforts persévérants que font bien des pays, autrefois tributaires de l'industrie européenne, pour tirer parti des richesses de leur sol en les transformant en produits manufacturés. Au début, ils n'entreprennent, bien entendu, que des fabrications simples, que celles pour lesquelles on a des formules toutes faites et des appareils tout prêts, et qui n'exigent, par conséquent, qu'un minimum de science et de technique.

C'est le cas de la savonnerie, de la fabrication des colles et des gélatines, de la distillation sèche du bois, de la houille et des huiles minérales et même de la grande industrie chimique.

Cette concurrence légitime, ajoutée à celle que se font les nations depuis longtemps sur la brèche, a pour effet d'amener cette surproduction qui pèse de tout son poids sur toutes les branches de notre activité nationale.

Notre intention n'est pas d'envisager une à une toutes les causes qui interviennent dans cette lutte sur le terrain de l'industrie, la plupart ayant fait l'objet de discussions publiques, soit à la tribune de nos assemblées, soit dans nos chambres de commerce, soit enfin dans les journaux. Nous ne nous occuperons, d'une part, que de l'organisation de nos usines et de l'esprit qui y règne, et, d'autre part, de nos Universités et de nos autres écoles d'instruction supérieure.

Nos industriels. — Plus que toute autre industrie, celle qui nous occupe demande, de la part de ceux qui s'y consacrent, des connaissances scientifiques et techniques spéciales, qu'on ne peut acquérir qu'en ayant fait un long stage dans des établissements de haut enseignement, particulièrement dans des laboratoires de chimie, et ensuite dans des usines mêmes. Or, dans le cours de notre carrière, nous avons souvent constaté chez nos chefs d'industrie une ignorance complète du rôle important, capital, que joue la science dans leurs fabrications. Ils possèdent, au même degré que les industriels étrangers, l'initiative, l'intelligence commerciale, l'activité et

cette somme de talents indispensables à tout homme d'affaires soucieux de la prospérité de sa maison. Il semble que cela doive suffire pour gérer efficacement leur industrie: Ils ne se doutent pas que leur conception étroite les empêche de se rendre compte d'une façon efficace des améliorations, des innovations qui s'imposent sans cesse dans une fabrication qui est dominée et inspirée par une science, dont le propre est d'évoluer d'une façon continue.

Beaucoup d'entre eux ont reçu de leurs ascendants l'établissement qu'ils possèdent avec ses traditions, ses formules et le personnel destiné à les appliquer. La plupart du temps ce personnel, sans instruction supérieure, élevé dès son jeune âge dans la maison où il a franchi successivement tous les échelons de la hiérarchie, connaît à fond l'usine, fait corps avec elle, mais est incapable d'apporter dans la fabrication d'autre amélioration que celle que lui suggère la routine journalière. Bien plus, il témoigne une méfiance instinctive, voire même une hostilité sourde, à l'égard du technicien instruit, du chimiste, que l'industriel, talonné par la concurrence, consent parfois à s'attacher. Nombreux sont les jeunes chimistes qui nous ont fait part des difficultés qu'ils ont rencontrées du fait des contremaîtres ou autres chefs de service dans les usines !

« L'industrie de l'avenir ne sera jamais plus stationnaire : elle réalisera incessamment des progrès, toujours plus nombreux, toujours plus rapides. En un mot, l'industrie de l'avenir, c'est l'*industrie scientifique* dans toute l'acception du mot, et malheur aux nations insouciantes qui resteront au-dessous de la situation nouvelle: elles seront dévorées par leurs rivales (1). »

Ce que nous venons de dire sur le personnel producteur s'applique encore bien plus aux commerçants, aux voyageurs, auxquels est confiée la tâche de faire valoir la marchandise élaborée dans la fabrique. A ceux-ci on ne demande aucune connaissance technique spéciale comme en Allemagne. Ils ignorent tout à la fois la composition du produit qu'ils ont à placer, et son application. On n'exige d'eux que du savoir-faire. Les conseils qu'ils sont susceptibles de donner aux clients ne sont que de faibles échos de ceux que leur ont suggérés les hommes spéciaux attachés à l'usine. Ils se bornent à des formules dont le sens leur échappe le plus souvent.

Sans doute, il eût été difficile de trouver jadis des jeunes gens élevés dans nos hautes écoles qui voulussent remplir les fonctions de placeurs, de voyageurs. Mais aujourd'hui, il n'en est plus de même. Parmi les nombreux chimistes qui sortent tous les ans de nos laboratoires avec un bagage scientifique plus ou moins complet, il y en a certainement qui se complairaient à ce genre de propagande, où ils pourraient utiliser avec beaucoup de profit leurs connaissances théoriques, à la condition toutefois de les compléter au préalable par un stage d'un an ou deux dans les usines.

Une autre lacune qui nous a souvent frappé, c'est l'absence d'une véritable association des différentes industries chimiques, avec son organe qui lui serait propre, dans le genre de celles qui fonctionnent avec tant de succès en Allemagne et en Angleterre.

Outre les avantages d'ordre intellectuel et d'ordre pratique que nos chefs d'industrie, ainsi que leur personnel technique, tireraient de réunions périodiques où seraient traitées les questions qui se rapportent aux divers compartiments de la production, le groupement, en un faisceau compact, de toute l'industrie chimique lui permettrait d'aborder des sujets d'un ordre plus élevé, et d'intervenir avec plus de compétence auprès des pouvoirs publics, quand ses intérêts sont en jeu.

Ce dernier rôle incombe sans doute aux Chambres syndicales, mais celles-ci ne sauraient avoir l'autorité que prendrait une association embrassant l'ensemble de l'industrie chimique française.

Bien entendu, un groupement de ce genre n'exclut pas la formation ou l'existence de sociétés particulières comprenant certaines spécialités, comme l'association des chimistes de sucrerie ou de distillerie, par exemple.

L'industrie chimique, pas plus que les autres industries, n'échappe enfin « à ce mouvement très réel et d'une intensité croissante qui pousse vers la concentration des capitaux, vers l'extension des installations industrielles et même commerciales Il faut aujourd'hui, sous le coup d'une concurrence de plus en plus active, accepter des bénéfices moindres que par le passé et retrouver, dans l'importance des transactions, dans leur multiplicité, la compensation à la diminution de profit sur chaque opération en particulier. Cette concentration des capitaux répond à des nécessités diverses, au besoin de diminuer les frais généraux, qui sont moindres dans une entreprise unique que dans plusieurs petites entreprises rivales ; elle se rencontre dans le commerce de gros comme dans le commerce de détail, comme dans l'industrie, comme dans la banque et dans le commerce des valeurs mobilières (1). »

Nous n'avons rien à ajouter à ces réflexions judicieuses, on trouvera trop d'exemples à leur appui dans le cours de notre exposé, pour qu'il soit besoin d'y insister.

L'enseignement de la chimie en France. — Nous ne saurions assez le répéter « le développement progressif de l'industrie suit parallèlement celui de la science elle-même, et les nations où la production intellectuelle est la plus intense, la mieux utilisée, sont celles qui finis-

(1) Edmond Théry, *L'Économiste européen*, t. 10 1896, p. 682.

(1) Raffalowich, *Nouvelle Revue*, septembre 1902.

sent par avoir la suprématie au point de vue industriel (1). »

Or, si de nos jours il est une science qui s'impose à notre attention, non seulement par les problèmes multiples qu'elle a soulevés et en partie résolus, mais encore par l'action directrice, dominante, qu'elle exerce sur les divers domaines de l'activité nationale, c'est la science chimique.

Jusque vers la seconde moitié du XIXe siècle, notre pays, tant par les découvertes d'ordre spéculatif dont il a été le siège que par les applications que ces découvertes ont suscitées, tint, parmi les nations civilisées, incontestablement le premier rang sous le rapport de la production scientifique, comme sous celui de la production industrielle.

Presque toutes les industries où la chimie intervient ont été créées, sinon fécondées par les recherches et les travaux de nos savants. Comme la science elle-même, la plupart de ces industries doivent leur origine à ce mouvement intellectuel, suscité d'abord par les travaux de Lavoisier, et qui, après la mort de l'illustre chimiste, prit son essor sous la Convention, où les Berthollet, les Guyton de Morveau, les Fourcroy, secondés par Monge et Laplace, ont su mettre en commun leur savoir et s'ingénier à trouver, dans les uniques ressources du pays, les moyens de parer au danger qui le menaçait.

« Que d'industries créées alors sous l'empire de la nécessité. On peut dire que c'est en cette circonstance que beaucoup d'entre elles durent leur introduction en France. Le danger passé, les mêmes hommes retournèrent à leurs travaux de laboratoire et dotèrent, dans la suite, leur pays de découvertes nouvelles dont un certain nombre furent profitables à l'industrie.

N'est-ce pas encore à Berthollet que nous devons la fabrication des chlorures décolorants et leur application au blanchiment des tissus? N'est-ce pas à Chaptal, alors directeur des Gobelins, que l'industrie est redevable de l'introduction en France du rouge turc, de la teinture en garance ? N'est-ce pas à Leblanc que notre pays doit le procédé séculaire de préparation de la soude, procédé qui est en train de disparaître devant son puissant rival, celui à l'ammoniaque, que deux Français encore, Schlœsing et Rolland, ont été sur le point de faire entrer dans la pratique industrielle et qui n'a eu la sanction de l'expérience qu'à la suite des efforts persévérants de MM. Solvay ?

La liste de nos hommes de science et de nos praticiens qui ont fécondé l'industrie par leur savoir et leurs recherches est longue. Nous citerons encore l'infortuné Lebon, le créateur de l'industrie du gaz de l'éclairage ; Chevreul, dont les belles découvertes sur les corps gras ont donné naissance à l'industrie stéarique ; Gay-Lussac, qui, à côté de ses magnifiques travaux de chimie pure, a trouvé moyen de perfectionner la fabrication de l'acide sulfurique. Puis c'est Dumas, Pelouze, Balard, Persoz, H. Sainte-Claire Deville, Fremy, Schutzenberger, etc., qui tour à tour appliquèrent à l'industrie les fruits de leurs patientes recherches de laboratoire.

De quelque côté que nous tournions nos regards, dans ce domaine si vaste de la chimie et de ses applications, nous trouverons toujours un nom français attaché, sinon à l'origine, du moins au développement des multiples branches de l'industrie chimique.

Ce sont encore les Robiquet, les Pelletier, les Caventou qui, dans l'art pharmaceutique, s'ingénient à extraire des plantes les alcaloïdes ou glucosides, principes auxquels elles doivent leur activité, leur vertu.

L'industrie des matières colorantes elle-même, industrie brillante et féconde entre toutes, redoutable même, par sa fécondité, pour certaines spécialités agricoles, est d'origine française et anglaise. Les noms de savants comme Verguin, Ch. Girard, de Laire, Schutzenberger, Charles Lauth, Roussin, Rosenstiehl, etc., ceux d'industriels comme Renard frères, Poirrier, sont marqués d'une empreinte indélébile dans l'histoire de cette industrie.

Jusqu'au début de la seconde moitié du siècle, notre industrie chimique était sans conteste la plus riche dans sa variété, comme aussi la plus prospère, fécondée et renouvelée qu'elle était sans cesse par nos savants, nos hommes de science et nos ingénieurs.

Mais dans toutes ces recherches, dans tous ces travaux, on ne constate que des efforts individuels et non d'ensemble. La recherche pour elle-même, comme celle en vue d'application, n'est pas systématisée. Un esprit inventif et pénétrant fait une découverte, cherche à la faire entrer dans le domaine de la pratique, trouve un industriel qui a foi en lui, et elle a fait l'objet d'une exploitation. Ou bien un industriel novateur, plein d'initiative, soumet ses projets à un savant qui l'écoute et qui se met en devoir de résoudre le problème posé.

Cette alliance intermittente de la science et de l'industrie dure, nous le répétons, jusque vers 1860.

A partir de cette époque, il se forme une scission qui est allée en s'accentuant d'année en année. A quelques exceptions près, les savants se confinent, « se drapent dans leur manteau de science pure » et dédaignent l'application.

Un autre sujet les occupe d'ailleurs. Le labeur continu et international de cinquante années de recherches avait accumulé une somme de matériaux qui demandaient, pour être coordonnés, l'aide d'une conception, d'une théorie nouvelle de la science chimique. Cette conception découlait naturellement des beaux travaux de Gerhardt et Laurent et porte le nom de théorie atomique, conception hardie, qui engendra une

(1) Introduction à notre rapport sur l'Exposition de Chicago, p. 3.

lutte passionnée entre les partisans de la nouvelle école et les défenseurs des anciennes doctrines qui étaient celles de la science officielle. Cette lutte, qui a duré plus de trente ans, a été féconde pour la science pure et s'est terminée par la victoire éclatante de l'école de Gerhardt, de Laurent et de leurs émules. Les idées subversives sont devenues des vérités courantes devant lesquelles s'inclinent aujourd'hui les champions les plus ardents des anciennes doctrines. » L'hypothèse des atomes, comme toutes les idées justes, a grandi avec le temps et rien, jusqu'ici, n'a arrêté son essor; comme toutes les idées fécondes, elle a été un instrument de progrès, même entre les mains de ses détracteurs. » C'est ainsi que s'exprime Wurtz, le continuateur de Gerhardt. Mais cette espèce d'ostracisme, dont la théorie atomique a été frappée pendant de longues années, s'est surtout répercutée sur la science organique, celle précisément qui a tant bouleversé une partie de l'industrie chimique (1). »

Cet état de choses est dû à notre centralisation à outrance qui a fait de la capitale la plus grande éducatrice de tout ce qui, intellectuellement, doit contribuer au progrès de la science et de l'industrie. Pendant longtemps, nos écoles de Paris ont, pour ainsi dire, gardé le monopole de l'enseignement supérieur et se considéraient, dans une certaine mesure, comme les dispensatrices de toute vraie science. Ce sont elles qui alimentaient presque exclusivement les Facultés de province en professeurs. Ceux-ci, soit par déférence, soit par timidité, soit souvent aussi par insouciance, épousaient les idées du maître, les enseignaient, les propageaient de telle sorte que, dans tous les centres scientifiques de France, on professait les mêmes doctrines, on employait les mêmes méthodes qu'il y a cinquante ans. Cette uniformité, conséquence fatale du monopole de l'État, constituait d'ailleurs l'idéal du monde universitaire d'alors. Or, si en science, seuls les faits biens observés sont immuables, les théories qui les éclairent et les doctrines qui en constituent en quelque sorte le levain, évoluent et se renouvellent sans cesse.

A ce fait que l'État, dispensateur de la science, aboutit fatalement à l'uniformité, il faut ajouter qu'il n'est jamais anonyme. « Par la force des choses il devient le prête-nom de hautes personnalités scientifiques qui ont une doctrine et un système. Ce système, dont ils ont reconnu et préconisé l'excellence, ils sont portés à le défendre contre les nouveaux venus qui le battent en brèche et en dénoncent les points faibles et les fissures. Il a suffi jadis à rendre compte d'une série de phénomènes. On se refuse à constater, ou l'on constate de mauvaise grâce que telle autre série inaperçue échappe à ses prises. Du moins, s'attarde-t-on à disputer le terrain et ne le cède-t-on qu'à la dernière extrémité, non sans dommage pour la science, pour le progrès public et aussi quelquefois pour l'audacieux qui a jeté le désordre dans une belle ordonnance. Tel grand nom en arrive à régenter la chimie, tel autre la physique, un troisième à faire son domaine de la littérature et de la philosophie. C'est l'histoire de tous les régimes d'État. Les théories de Lamarck furent étouffées par Cuvier, avant qu'elles ne reparussent, cinquante ans plus tard, patronnées par Darwin. Cousin, pendant trente années, condamna au régime débilitant de l'éclectisme toutes les têtes philosophiques de l'Université. La science a, de la sorte, ses orthodoxes et ses hérétiques qui, d'ailleurs, eux aussi, n'attendent qu'une occasion ou un tour de fortune pour fonder une orthodoxie nouvelle (1) ».

Nous avons vu plus haut la lutte qu'ont eu à soutenir Gerhardt et Laurent, et, à leur suite, Wurtz et ses disciples, pour combattre l'orthodoxie triomphante retranchée dans toutes nos hautes écoles et à l'Université de Paris. Rien de plus pénible et de plus humiliant pour notre amour-propre national que de parcourir l'odyssée des deux novateurs français qui ont succombé à la tâche sans avoir eu la consolation de voir adopter leurs idées dans leur propre pays (2). Ce n'est que plus de quarante ans après leur mort qu'elles eurent réellement droit de cité dans notre enseignement officiel.

Il semblera peut-être excessif d'attribuer à une question de pure doctrine une influence aussi prépondérante sur l'évolution de l'industrie. Les causes, futiles en apparence, ont souvent les plus grands effets. La partie de la science chimique qui, en France, s'est trouvée entravée dans son développement, alors qu'en Allemagne elle marchait à pas de géants, c'est la chimie organique. La chimie minérale, peu influencée par les questions de doctrine, fut, au contraire, toujours en faveur dans notre pays et progressa sous la direction des H. Sainte-Claire Deville, Pelouze, Fremy, Debray, etc. Aussi la grande industrie chimique, celle qui n'est guère tributaire de théories, n'a, pour ainsi dire, pas péricliété en France. Seule, l'industrie des produits organiques, celle qui est directement inspirée par les théories auxquelles nous faisons allusion, est languissante dans notre pays, alors qu'elle est arrivée à son complet épanouissement en Allemagne.

Un simple coup d'œil jeté sur les exportations des produits *organiques fabriqués* (matières colorantes, parfums artificiels, médicaments chimiques, etc.) montre à quel point l'industrie

(1) Discours prononcé à la réunion de la Chambre syndicale des produits chimiques le 4 juillet 1900.

(1) Discours prononcé à la séance de rentrée de l'Université de Nancy, le 7 novembre 1901, par M. Gasquet, recteur de l'Académie.

(2) *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance*, par M. E. Grimaux et M. Ch. Gerhardt, ingénieur à Paris : Masson et Cie, éditeurs.

chimique allemande a su profiter des recherches et des découvertes élaborées dans les laboratoires des universités et des hautes écoles de l'Empire :

ANNÉES.	IMPORTATIONS.	EXPORTATIONS.
	fr.	fr.
1889.....	55 000 000	147 000 000
1900.....	50 000 000	235 000 000

Nos exportations en produits similaires n'atteignent pas la dixième partie de ces chiffres pour les mêmes périodes.

Si nous insistons, si nous revenons sans cesse sur ce point d'histoire de la chimie française, ce n'est pas dans un but de récrimination ni pour le vain plaisir de critiquer ceux de nos hommes de science à qui incombe en partie la responsabilité du fait accompli. En mettant le doigt sur une plaie qui, malgré les réformes importantes introduites dans notre haut enseignement, est loin d'être guérie, notre intention est d'inciter les pouvoirs publics à chercher le remède qui convient le mieux à sa cicatrisation et surtout à éviter qu'elle ne se reproduise. Sans doute, l'État devra toujours s'adresser en dernier ressort aux hommes de science qui, par leurs travaux, leurs découvertes, ont enrichi notre patrimoine intellectuel, avant de prendre une décision relativement aux réformes ou aux nouvelles matières à introduire dans l'enseignement, aux chaires à créer et au personnel à choisir pour ses écoles et ses Facultés. Mais cette consultation, au lieu d'être demandée à une seule et unique personnalité, émanera d'une commission composée de spécialistes de chimistes dans le cas qui nous occupe appartenant à toutes les écoles et choisis d'une façon équitable parmi nos maîtres de la capitale aussi bien que parmi ceux de nos universités de province. On réduira ainsi à un minimum ce coefficient d'erreurs que certains esprits, même parmi les plus éminents, ne peuvent s'empêcher de commettre, erreurs qui, toujours, sont imputables à un caractère trop personnel ou à toute autre faiblesse humaine.

Atteinte dans le passé par l'ostracisme dont a été frappée la seule théorie qui pût lui permettre de prendre son essor, malgré les brillants succès qu'elle a remportés à l'étranger, malgré l'importance qu'elle a acquise en physiologie, en médecine, en pharmacie, en agriculture et dans maints domaines de l'industrie, la chimie organique est encore traitée en fille mineure en France.

Il semble qu'elle reste sous le coup de la définition, aussi sommaire que triviale, que, dans un de ses accès de raillerie humoristique, un de nos maîtres les plus illustres en a donnée, définition que ses disciples ne manquent point de propager sans s'apercevoir que si, en France, le ridicule tue les personnes, il est non moins fatal aux doctrines et, partant, aux sciences qu'elles inspirent.

Dans un but que nous ne voulons pas creuser, on invoque encore aujourd'hui les raisons les plus étranges pour empêcher de donner à son enseignement et à sa culture le développement qu'ils comportent. Sous prétexte que l'industrie allemande a une trop grande avance sur la nôtre, des universitaires trouvent inutile d'orienter une partie de notre jeunesse studieuse dans une voie qui, selon eux, n'aboutirait qu'à des mécomptes. Une allégation non moins étrange a été mise en avant : l'esprit français n'est pas fait pour les hypothèses, pour les spéculations sans cesse renouvelées qu'exige l'évolution constante de la chimie organique ! Assertion bien osée dans un pays qui a la gloire de compter, au nombre de ses enfants, Lavoisier, Gay-Lussac, Dumas, Chevreul, Gerhardt, Laurent, Cahours, Wurtz, Friedel, Berthelot, etc., tous savants qui figurent parmi les représentants les plus autorisés de la science organique.

Si la chimie organique ne jouit pas, dans certains milieux, de la considération et des encouragements auxquels lui donnent droit ses conquêtes dans tous les domaines du savoir, la *chimie physique et l'électrochimie* semblent presque ignorées et sont à peine représentées, en tant que sciences autonomes, dans nos universités. Seule, la Faculté des sciences de Nancy possède une chaire magistrale où ces nouvelles branches de nos connaissances sont enseignées d'une façon systématique.

Cette lacune est d'autant plus regrettable que s'il est un pays où, grâce à l'initiative de quelques industriels entreprenants, les applications de l'électricité à la chimie ont pris un certain développement, c'est la France avec ses départements du Dauphiné et de la Savoie, où l'on évalue à plus de 50 millions les sommes dépensées pour aménager des chutes d'eau et monter des usines.

Il y a longtemps que l'Allemagne, cependant moins riche en établissements où l'électrochimie joue un certain rôle, possède dans ses universités et ses écoles techniques des chaires et des enseignements concernant la chimie physique et l'électrochimie avec leurs applications.

Écoles spéciales. — Nous venons de voir, en partie, les conséquences qu'ont eues pour le haut enseignement l'excès de centralisation dont est affligé notre pays et cette espèce de papauté scientifique que détiennent quelques personnalités siégeant dans la capitale. Il nous faudrait maintenant aborder le rôle et l'organisation de nos écoles spéciales *ces gareuses*, comme les appelle Taine, où l'élève continue à marcher avec des lisières, apprend, non pas pour savoir, mais pour obtenir un diplôme, et

où, sous prétexte de former des esprits encyclopédiques, on stérilise toute faculté inventive.

Depuis nombre d'années elles sont l'objet de bien des critiques, de bien des jalousies, celles-ci inspirées par les prérogatives et les privilèges dont jouissent, leur vie durant, les hommes qui y ont reçu l'instruction, et les autres par le désir sincère de les réformer ou de leur imprimer une autre direction.

Balzac, Taine, Bourget et bien d'autres ont tour à tour fait ressortir, avec une grande justesse de vue et avec une non moins grande indépendance d'esprit, les résultats lamentables auxquels elles aboutissent. La remarquable critique que fait Balzac de l'École polytechnique, par la plume de l'ingénieur Gérard, dans le *Curé du village*, est toujours vraie, bien qu'elle date de 1826 (1). Nul, depuis, n'a stigmatisé avec plus de vigueur son régime débilitant pour les intelligences et n'a montré avec plus de clarté combien les résultats obtenus sont hors de proportion avec la somme de travail dépensée.

Quant à l'École normale supérieure, eu égard à ses programmes d'entrée qui aboutissent à faire une sorte de sélection parmi les jeunes gens véritablement doués de l'esprit mathématique, grâce aussi à son enseignement purement théorique, où les mathématiques jouent encore le principal rôle, par suite enfin de l'organisation insuffisante de son enseignement des sciences expérimentales, elle ne produit que des mathématiciens contribuant largement, il est vrai, à maintenir la haute réputation que possède notre école française de mathématiques, et ne forme, à quelques expressions près, que des fonctionnaires professeurs et des administrateurs. Tous les postes élevés de l'instruction publique, à tous les degrés, directions de l'enseignement, inspections générales, rectorats, voire même les décannats de la plupart des Facultés des sciences et des lettres, ne sont-ils pas détenus par des normaliens ?

Il ne saurait, d'ailleurs, en être autrement.

Le candidat qui se présente à cette école, comme celui, du reste, qui se destine à l'École polytechnique, n'affronte le concours que pour avoir un emploi de l'État, pour être un fonctionnaire. Dans son esprit, et en cela il ne se conforme qu'à celui qui a présidé à la création de l'école, l'effort intellectuel qu'il aura produit de 20 à 24 ans sera, dans la suite, un titre suffisant à toutes les situations qu'il pourra briguer dans le cours de sa carrière. Ne trouvera-t-il, d'ailleurs, pas aide et assistance auprès de ses aînés, de ceux qui l'ont précédé à l'école ?

(1) On peut appliquer à cette École, comme d'ailleurs à l'École normale, ce que M. Liard dit avec beaucoup de vérité des anciennes universités : « Les corps qui ont un long passé sont induits volontiers à penser qu'ils doivent durer toujours, et leur foi en eux-mêmes ou leur longue habitude de vivre les empêche de se transformer. » (*L'Enseignement supérieur en France*, t. 2, p. 85).

Ce sentiment de solidarité, qui anime tous les hommes sortant d'une même école, ne saurait sans doute surprendre, tant il est humain. Nous sommes même persuadé que maints de nos administrateurs, dans leur esprit de justice, sont souvent obligés de se mettre en garde contre les recommandations et les sollicitations trop pressantes de leurs chers camarades. Mais il n'en est pas moins vrai que nos Facultés comptent au nombre de leurs maîtres une majorité de normaliens possédant un esprit spécial, celui du parfait fonctionnaire, esprit peu conforme à celui qui doit animer les représentants du haut enseignement. Un fait non moins significatif, c'est que, en général, notre production scientifique, en ce qui concerne les sciences expérimentales, comparée avec celle de l'Allemagne, n'est pas en rapport avec le nombre des chaires qui existent dans nos Universités, ni avec le personnel et les crédits, tout maigres qu'ils soient, qui y sont affectés.

Loin de nous la pensée de vouloir attribuer aux seuls maîtres sortant de la rue d'Ulm cette disette de travaux originaux que nous sommes obligé d'enregistrer. Il n'y a malheureusement pas que les normaliens qui considèrent que l'unique fonction du professeur consiste à débiter consciencieusement ses leçons devant un auditoire docile, et à faire subir les épreuves des divers ordres d'examens afférant à sa spécialité. Cette conception simpliste et erronée du rôle de maître dans notre haut enseignement est malheureusement partagée par beaucoup de professeurs pris en dehors de l'École normale.

Nous ne voulons pas chercher les multiples causes d'ordre moral et intellectuel et aussi d'ordre matériel qui ont peu à peu engendré cet état d'esprit dans notre corps enseignant. Nos écoles spéciales y ont certainement beaucoup contribué. Nous nous bornerons à en chercher le remède.

Universités. — Celui-ci pourra se trouver dans la reconstitution de nos Facultés et de nos universités, telle qu'elle résulte du décret du 28 avril 1893 et de la loi du 10 juillet 1896. Sans doute, cette reconstitution, par suite de l'exiguïté de nos ressources budgétaires, est loin de réaliser les espérances qu'on avait fondées sur le projet primitif, celui de M. Bourgeois, qui limitait à un petit nombre nos universités (1). Seul ce projet eût permis de donner dès maintenant aux universités l'ampleur, l'extension que le développement actuel de la science exige.

Qu'on ne s'y méprenne pas, il en est des institutions scientifiques comme des établissements industriels; pour être en mesure de prospérer, de soutenir la concurrence avec l'étranger, de

(1) Voir dans *Revue des sciences pures et appliquées*, t. 8 (1897), p. 230, notre article intitulé : *L'industrie chimique, l'enseignement et les universités.*

produire efficacement, tant comme travaux que sous le rapport d'une jeunesse bien éduquée, il faut qu'elles aient un personnel enseignant choisi, bien pénétré des devoirs qui lui incombent, ne se laissant distraire de ses hautes fonctions par aucune de ses préoccupations politiques ou mondaines qui gangrènent les esprits et dénaturent parfois les caractères les mieux trempés; il faut enfin que ce personnel concerté, coordonne ses efforts en vue du but commun, de façon à éviter ce gaspillage, cet éparpillement désastreux de forces intellectuelles et matérielles qui est actuellement encore une des caractéristiques de beaucoup de nos centres universitaires, parmi lesquels celui de Paris se distingue en toute première ligne. Une semblable organisation nécessite en outre des ressources considérables, des laboratoires et des instituts puissamment outillés et susceptibles de pouvoir être transformés et renouvelés dès que les progrès de la science l'imposent.

L'autonomie dont jouissent actuellement nos universités, la libre disposition qu'elles ont d'une partie de leurs recettes, la faculté qu'elles possèdent de recevoir des dons et legs, ce souffle d'indépendance qui les anime et qui pousse plusieurs d'entre celles de province à s'affranchir peu à peu de la tutelle obsédante de la capitale, sont de meilleur augure pour leur avenir et aussi pour celui de notre pays.

La refonte de notre édifice universitaire dans un esprit vraiment libéral et élevé, refonte dont le mérite revient presque tout entier à l'homme éminent et de volonté tenace qui préside depuis bientôt vingt ans aux destinées de l'enseignement supérieur, n'est sans doute pas complète et demande encore bien des retouches.

Du moment qu'on exigera du futur maître, non pas uniquement un diplôme, mais du vrai savoir, des aptitudes pédagogiques et, par dessus tout, des qualités de chercheur, de novateur et de directeur d'intelligences, il importe qu'on le délivre de toute préoccupation matérielle et qu'on ne mette pas ses intérêts en opposition avec ses devoirs.

Tandis qu'avec le régime universitaire allemand [1], chaque professeur, outre son traitement fixe et le logement qu'il reçoit de l'État, est rémunéré selon le nombre d'élèves que sa science, son talent, sa renommée attirent à ses leçons et dans ses laboratoires, il en est tout autrement en France. « Outre son travail, sa science, on demande au savant français une abnégation, un désintéressement complet. Quels que soient son talent et son mérite, quels que soient sa valeur et les services rendus à la science, le professeur, assimilé à un simple fonctionnaire, soumis à la hiérarchie, est tarifé selon les règles établies d'avance. Aussi, à moins d'être voué au célibat, comme les fellows de Cambridge et d'Oxford, ou bien d'être un enthousiaste de la science, d'avoir le feu sacré, et de se contenter alors d'une situation médiocre, l'homme de science est-il obligé, en province surtout, de consacrer le meilleur de son temps à des occupations qui le détournent de ses recherches.

« C'est en particulier le cas de beaucoup de nos professeurs de chimie qui trouvent dans les analyses, dans la direction de stations agronomiques ou de laboratoires des douanes ou dans toute autre fonction rétribuée, les ressources supplémentaires à l'entretien de leurs familles.

« Nos plus grands esprits, ceux qui font le plus d'honneur à notre pays, et dont les travaux ont été féconds pour la haute culture et l'industrie, ne sont pas exempts de ces humiliantes obligations et sont contraints de chercher dans le cumul de plusieurs fonctions une amélioration à leur situation. Sans insister sur les nombreux inconvénients du cumul, cette émiettement de forces à l'usage de besogne d'un ordre souvent inférieur, constitue une perte sèche pour la science. »

D'autres réformes, qui elles aussi ont leur importance, mériteraient encore d'être introduites dans nos facultés. C'est ainsi que nous voudrions qu'on simplifiât la procédure pour tout ce qui a trait aux achats et aux dépenses de toute nature que nécessite le fonctionnement des laboratoires. Sous prétexte qu'il y a eu de rares défaillances dans le personnel universitaire, défaillances contre lesquelles le système actuellement en vigueur ne présente d'ailleurs pas la moindre garantie, on a frappé tout le corps de suspicion et on a compliqué outre mesure les formalités administratives. Outre une grande perte de temps, ce système entraîne à des dépenses plus considérables, entravé qu'est le chef de laboratoire par des règlements qui ne lui laissent pas la libre disposition de ses crédits. En réduisant les difficultés de gestion de chacun des services, on pourrait augmenter la responsabilité des professeurs et alléger d'autant celle des doyens.

Il y aurait, en outre, avantage, pour les facultés, à ce que le mandat de leurs doyens ne fût pas renouvelable au bout de trois années d'exercice, de façon à permettre à tous les professeurs qui en ont le goût et le désir, d'occuper ces fonctions à tour de rôle. Cela éviterait d'abord des compétitions et des rivalités, causes fréquentes de troubles dans nos facultés, où la bonne harmonie en vue d'un but commun ne

[1] Il n'est pas rare, en Allemagne, de trouver des professeurs de chimie d'universités dont les émoluments atteignent 80 000, 100 000 francs, et même au delà. 30 000 à 50 000 francs sont des chiffres moyens. Malgré l'agitation menée, il y a quelques années, pour réduire ces émoluments, ils ont été maintenus, grâce aux protestations véhémentes des intéressés, qui y voyaient une entrave portée à leur liberté d'esprit. Des industriels éclairés, convaincus que cette indépendance matérielle de leurs savants a contribué dans une notable mesure au progrès de la science allemande, nous ont déclaré sans ambage, qu'ils verraient avec un vif regret l'adoption de toute mesure qui pût amener un amoindrissement de la situation matérielle des professeurs.

devrait jamais cesser de régner. De plus, cela serait beaucoup plus conforme au régime de liberté et de solidarité que les pouvoirs publics ont voulu introduire dans nos Universités, car, il faut bien le dire, beaucoup de doyens, soit par amour d'un semblant de pouvoir, soit par besoin de figurer toujours et en tout au premier rang, s'éternisent dans leur fonction et finissent par se croire indispensables; se transformant alors en de véritables despotes, ils s'immiscent aux moindres actes de leurs collègues, même lorsqu'ils sont complètement étrangers à leur service, et entravent toute initiative, fût-elle la plus légitime et la plus désintéressée, quand elle ne tourne pas à leur profit.

Pour ajouter à la décentralisation et fortifier encore nos universités de province, nous voudrions enfin qu'on étendît les avantages que confère la situation de membre de l'Institut aux hommes de science, aux savants de province qui se sont le plus distingués.

Dans l'état actuel du règlement, il semble que, pour être membre titulaire, il faille résider dans la capitale ou tout au moins être attaché à une de ses grandes institutions. Ces dispositions, justifiées dans une certaine mesure il y a un siècle, n'ont plus la même raison d'être de nos jours, où la science est cultivée avec le même zèle, le même amour et le même succès dans les écoles de tout le territoire.

Il serait donc équitable que les savants de province jouissent des mêmes distinctions, des mêmes honneurs que ceux qui résident à Paris.

Leur situation, déjà trop précaire, en serait rehaussée; ils acquéreraient en outre plus d'autorité et auraient une action plus efficace sur leurs disciples. Beaucoup d'entre eux, au lieu d'être hantés par le désir d'émigrer dans la capitale, s'attacheraient définitivement à leur chaire, pour le plus grand bien de la faculté qui les possède.

L'Institut, en modifiant son règlement dans ce sens, accomplirait un acte de haute justice, qui l'honorerait grandement. Il ne ferait d'ailleurs que se conformer, en les prévenant, aux lois inéluctables de l'évolution qui exigent que toute institution, tout organisme, au lieu de rester immuable, s'adapte aux mœurs et aux conditions de l'époque, tout en gardant fidèlement ses traditions fondamentales.

En France, où les titres ont une importance quelque peu exagérée, il convient, ne serait-ce que dans un but d'émulation, d'en faire bénéficier tous ceux qui, par leurs travaux ou leurs découvertes, peuvent ajouter à la grandeur et à la prospérité du pays.

Instituts et laboratoires. — Dans les chapitres consacrés à l'Allemagne, aux États-Unis, à la Russie, nous avons mentionné les sommes importantes et renouvelées que pouvoirs publics et particuliers affectent à la création d'établissements scientifiques destinés à donner l'enseignement de la chimie sous tous ses aspects.

Si en France, sous l'impulsion de quelques esprits clairvoyants et entreprenants, la nécessité d'agrandir, de modifier et de créer laboratoires et instituts ne s'est fait sentir que depuis une vingtaine d'années, il faut reconnaître que plusieurs universités ont largement mis à profit cet intervalle de temps pour s'organiser dans la mesure où les crédits, dont elles avaient la libre disposition, le comportaient.

C'est d'abord Lyon qui, dès l'année 1883, a ménagé, dans la nouvelle Faculté des sciences, des laboratoires en vue de l'instruction pratique des chimistes qui se destinent à l'industrie. Quinze ans plus tard (1898) l'Université, reconnaissant l'avantage de grouper dans une même enceinte tous ses services de chimie, consacra une somme de plus de 1 500 000 francs à la construction d'un institut de chimie autonome et pourvu de toutes les installations modernes.

C'est, vers la même époque, la ville de Paris qui, s'emparant d'une idée suggérée par M. Lauth, à la suite de l'Exposition de 1878, créa son École municipale de chimie et de physique dont l'action, sous la conduite éclairée et bienveillante de son premier directeur Schutzenberger, a été féconde et a déjà produit les plus heureux résultats. Le directeur actuel, M. Lauth, non content de maintenir les fortes traditions créées par son prédécesseur, s'efforce actuellement de développer cette institution si utile, et de la reconstruire sur de nouveaux plans, de façon à en faire un établissement modèle.

A Nancy, où l'auteur de ces lignes a, dès 1879, appelé l'attention des autorités universitaires et publiques sur l'importance qu'il y avait pour la région de faire contrepoids aux écoles de Strasbourg, de Mulhouse et de Zurich, on inaugura en 1890 un vaste institut chimique, le premier de France qui fut dégagé des autres bâtiments universitaires, et dans lequel on peut donner l'instruction théorique et pratique à plus de cent vingt élèves à la fois. Et, quand la chimie physique, l'électrochimie se révélèrent comme des sciences dont l'étude et la pratique s'imposaient au chimiste qui veut être complet, nous souvenant de ces paroles : « Il faut que les universités trouvent sur place des sympathies, des stimulants, des sucs particuliers et de l'argent, beaucoup d'argent s'il se peut... (1) », nous avons entrepris la création, par souscription publique, d'un nouvel institut, également indépendant et approprié à sa destination, auquel nous avons joint un laboratoire de teinture et d'impression. Cet institut, actuellement unique dans son genre en France, et qui est dû à la générosité de nos industriels et de nos financiers, a suscité l'émulation d'autres de nos collègues et provoqué depuis lors la création,

(1) Liard, *Universités et facultés*, p. 213.

par la même voie, d'une école de brasserie et d'un institut électrotechnique (1).

Ces exemples montrent combien l'esprit de nos fabricants s'est modifié depuis quelques années, et combien les plus éclairés d'entre eux reconnaissent l'influence de plus en plus prépondérante qu'exerce la science sur l'industrie.

A toutes ces créations que nous avons énumérées plus haut, nous devons ajouter celle de l'Institut de chimie de Lille, qui ne le cède en rien comme organisation et comme magnificence aux plus beaux instituts de France et de l'étranger, et celle de l'École de chimie pratique de Paris, due à l'initiative et au zèle patriotique de M. Friedel, l'illustre chimiste de la Sorbonne, et dont la direction, après la mort prématurée de son fondateur, est échue à M. Moissan.

Grâce à ce mouvement manifeste et d'une intensité croissante qui porte beaucoup d'esprits à prôner l'étude des sciences uniquement au point de vue de leurs applications, il s'est créé en outre des enseignements de chimie industrielle, d'électricité industrielle dans plusieurs établissements où la science proprement dite, celle qui est destinée à former l'esprit, n'est qu'effleurée ou incomplètement enseignée. Autant nous critiquons le système en usage dans nos écoles spéciales qui ont la prétention de produire des esprits encyclopédiques, pliant sous un bagage mal composé, autant nous nous insurgeons contre des méthodes qui n'aboutissent qu'à former des contremaîtres, des empiriques, au lieu de véritables hommes de science, de savants dont a besoin l'industrie.

N'est-ce pas là le « propre de l'éducation pseudo-scientifique et pseudo-utilitaire qui se croit habile en commençant la maison aux étages, parce qu'on les habitera et qu'on n'habitera pas les fondations » ?

Un tel rôle convient aux écoles techniques, telles que les comprennent les Anglais, mais non pas à des universités, à des établissements d'enseignement supérieur.

Nous sommes un fervent partisan de l'étude des applications (et aussi de la spécialisation), à la condition toutefois que l'élève ne les aborde qu'après avoir acquis des connaissances sérieuses en chimie physique, en chimie minérale, en chimie organique, en analyse, en physique et en minéralogie, toutes connaissances contrôlées et appuyées en outre par des exercices journaliers pendant plusieurs années.

Or, pour grouper, coordonner tous ces enseignements et les rendre efficaces, il faut un personnel, des installations et des crédits que, dans l'état actuel des choses, peu d'universités et d'écoles possèdent.

Vouloir faire des applications de la science dans toutes facultés est un leurre.

Nous sommes contraints de l'avouer, il n'existe en France, à notre connaissance, que deux établissements où toutes les conditions que nous venons d'énumérer sont complètement remplies et où l'élève trouve, indépendamment d'une instruction théorique bien ordonnée, un outillage et des laboratoires spécialement aménagés pour les divers exercices auxquels il doit se livrer. Ce sont : l'École municipale de chimie et de physique de Paris et l'Institut chimique de Nancy, avec son annexe, l'Institut de chimie physique et d'électrochimie.

La tâche qui, dans ces écoles incombe, à l'élève comme au professeur, est sans doute assujettissante. Dans cette dernière, en particulier, le maître ne se contente pas de faire sa leçon *ex cathedra* et de se soustraire ensuite à la vue de son auditoire jusqu'à la leçon suivante ; il vit de la vie du laboratoire, est en contact continuel avec ses disciples, les guide, leur prodigue ses conseils et ses encouragements. Il arrive même insensiblement, et c'est là le but envié, le but suprême, le but réellement utile et élevé, celui auquel devrait aboutir toute vraie éducation intellectuelle, à développer chez l'élève le libre arbitre, à lui apprendre à penser et à réfléchir par lui-même, à lui faire faire, enfin, œuvre personnelle.

La production scientifique si intense de l'Allemagne, celle que nous devons nous efforcer d'égaler, sinon de surpasser, n'a pas d'autre origine que cet esprit véritablement éducateur, qui anime la plupart des maîtres de ses universités. Aussi bien que la jeunesse allemande, notre jeunesse est avide de savoir, souple, travailleuse et intelligente ; elle possède même une faculté d'assimilation et de compréhension, un esprit primesautier, une originalité qui ne se rencontre au même degré chez aucune jeunesse étrangère.

Désireuse de s'émanciper et de contribuer par son savoir au relèvement de l'industrie du pays, elle est de plus en plus pénétrée de la stérilité du fonctionnarisme et aborde résolument des carrières où elle puisse donner un libre jeu à ses facultés entreprenantes.

Il est du devoir des pouvoirs publics, des départements, des villes et voire même des particuliers de réunir leurs efforts pour compléter notre organisation universitaire, non pas dans la voie de l'uniformité, mais en s'inspirant des besoins de chaque région (1), tout en maintenant au premier plan de leurs préoccupations la vraie, la haute culture intellectuelle.

Classification adoptée dans notre travail. — Tout en reconnaissant les difficultés inhérentes à toute classification rigoureuse, quand il s'agit de matières aussi dissemblables que les produits qui font l'objet de ce

1. La totalité des sommes obtenues ainsi par souscription sont près d'atteindre 500 000 francs.

(1) Voir à cet égard notre article : « L'enseignement pratique en général et en particulier celui de la chimie dans nos universités » in *Revue générale des matières colorantes*, de M. L. Lefèvre, t. 2 (1898), p. 257.

travail, nous essaierons cependant de les grouper en un certain nombre de chapitres auxquels nous assignerons les en-têtes suivants :

Chapitre I. — Grande industrie chimique.
— II. — Produits de la petite industrie chimique et produits pharmaceutiques.
— III. — Matières colorantes artificielles et extraits de bois de teinture.
— IV. — Produits de la distillation sèche. Pétrole.
— V. — Parfums naturels et synthétiques.
— VI. — Couleurs minérales. Laques. Vernis.
— VII. — Savons.
— VIII. — Colles et gélatines.
— IX. — Matières plastiques. Soies artificielles.
— X. — Produits coloniaux.

Chacun de ces chapitres comprend des considérations générales sur l'industrie spéciale qui y est décrite, sur son développement et les modifications plus ou moins profondes qu'elle a subies depuis une dizaine d'années. A la suite de ces considérations, nous avons fait figurer la plupart des maisons qui ont pris part à l'exposition, avec la nature et l'importance de leur fabrication, les progrès qu'elles y ont réalisés et les principaux articles qu'elles ont exposés. Ces renseignements nous ont été fournis par les industriels mêmes, soit sous la forme de notices publiées à l'occasion de l'exposition, soit sous celle de documents adressés directement au jury ou à son rapporteur. Enfin, pour terminer, nous signalons d'une façon sommaire les découvertes ou les améliorations les plus importantes qui ont été effectuées dans le domaine de l'industrie à laquelle le chapitre est consacré.

Fin.

NOUVELLES COULEURS

Bleus xylène BS et VS (*Sandoz, Bâle*).

(*Éch. n°s 25 et 26.*)

Ces colorants pour laine sont remarquables par la pureté et la vivacité de leurs nuances : la solidité à la lumière, au foulon, au frottement et au soufre est bonne. La teinture se fait avec 1 à 2 % colorant, 5 % sulfate de soude, 2 % acide sulfurique, pendant une heure au bouillon.

Ces colorants unissent bien et se recommandent pour la teinture en pièces, la teinture de la laine filée et peignée, etc.; les effets de coton blanc sont parfaitement réservés.

Vert neptune SBN (*Badische*).

(*Éch. n° 27.*)

Ce colorant se teint sur laine avec addition de sulfate et de bisulfate de soude ou d'acide sulfurique. On obtient une belle nuance moyenne avec 2 % de colorant.

Sur soie la teinture se fait avec des quantités de colorant variant de 1/2 % à 1,75 et 4 %, sur bain de savon de grès acidulé.

L'échantillon n° 00 sur laine a été teint par la maison Hannart frères, de Roubaix.

Bleu thiogène B breveté (*Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 28.*)

Ce bleu au soufre se teint, pour 100 k. de coton, en nuance foncée, avec :

Bleu thiogène B	15 k.
Sulfure de sodium crist.	22 k. 500
Soude de calc.	6 k.
Sulfate de soude crist.	20 k.
Soude caustique à 40° B.	1 lit.

La teinture dure 1 heure à 70°-90°. On exprime, tord également, essore et développe la couleur, soit par un étendage à l'air de 1 à 2 heures, soit en serrant la marchandise fortement dans des barques (teinture en chaîne), ou par un vaporisage de 1/2 heure à 3/4 d'heure. Ensuite on rince à fond.

Un traitement subséquent au sulfate de cuivre, avec ou sans bichromate de potasse, améliore la solidité au débouillissage en sel de soude. Pour 100 k. de coton on emploiera, 1/2 heure à 50° :

Sulfate de cuivre	4 k.
Acide acétique	3 —

Par combinaison avec le Bleu mélanogène B brev. (*R. G. M. C.*, 1902, p. 11), on obtient des tons indigo, moyen et foncé. Le sulfate de cadmium (sel fixateur), nécessaire à la fixation de ce bleu, complète aussi la solidité au débouillissage en sel de soude du Bleu thiogène B.

La solidité au lavage, au foulon, à la lumière et au bouillon acide serait excellente, celle au bouillon sodique très bonne. La solidité au chlore laisse à désirer.

Brun thiazol GOO (*K. Oehler*).

(*Éch. n° 29.*)

Ce colorant direct pour coton se teint avec 20 % sulfate de soude et 5 % de soude ou avec 20 % de sulfate de soude seulement, et donne un brun orangé. Il est bien soluble, unit et tire bien. La solidité, à part au savon et au soufre, est ordinaire. Sur mi-soie, les deux fibres se teignent à la même intensité, la soie un peu plus jaune. La poudre de zinc et de bisulfite rongent en blanc.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

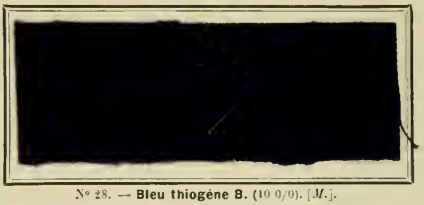
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Tome VIII. — N° 87 CARTE D'ÉCHANTILLON N° 5 1er Mars 1904.

N° 25. — **Bleu xylène B. S.** [*S.*].

N° 26. — **Bleu xylène V. S.** [*S.*]

N° 27. — **Vert Neptune S. B. N.** [*B.*].



N° 28. — **Bleu thiogène B.** (10 0/0). [*M.*].

N° 29. — **Brun triazol G. O. O.** (2 0/0). [*O.*].

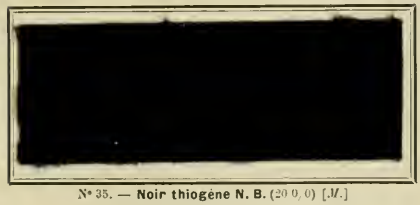
N° 30. — **Rouge triazol. 6 B.** [*O.*].

N° 31. — **Cachou immédiat B.** (5 0/0). [*C.*].

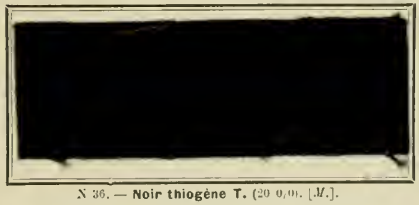
N° 32. — **Cachou immédiat O.** (5 0/0). [*C.*].

N° 33. — **Violet triazol R.** (2,5 0/0). [*O.*].

N° 34. — **Benzo violet R. L. extra** (4 0/0). [*By.*].



N° 35. — **Noir thiogène N. B.** (20 0/0) [*M.*]



N° 36. — **Noir thiogène T.** (20 0/0). [*M.*].

ROUGES TRIAZOL 6B ET 10B (*K. Oehler*).

(*Éch. n° 30.*)

On teint ces colorants pour coton, soit avec 5 % de soude et 15 à 20 % de sulfate de soude, soit seulement avec 20 % de sulfate de soude et 2 à 3 % de colorant pour un rouge foncé. Le premier donne un rouge à reflet bleuâtre; le second un rouge bordeaux. Ils peuvent aussi l'employer pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine. La solidité à l'eau et au savon est bonne, à la lumière et à l'acide, passable; le fer chaud jaunit les nuances. Le fluorure de chrome augmente la solidité au lavage de la marque 10B La poudre de zinc et le bisulfite rongent en blanc.

CACHOUS IMMÉDIATS O ET G (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n°s 31 et 32.*)

Ces colorants sulfurés pourraient remplacer le cachou naturel dans la teinture du coton, à cause de leur nuance vive et de leur solidité à la lumière, au lavage, aux acides et au fer chaud, qui est très bonne : le chlore lui-même rend simplement la nuance un peu plus claire et plus jaune. La teinture se pratique, comme celle des Bruns immédiats (*R. G. M. C.*, 1900, p. 219 et 1903, p. 102).

La teinture en flottes et en bourre se fait avec les mêmes quantités, soit :

	Nuances claires.	Nuances moyennes.	Nuances foncées.
Cachou immédiat O ou G.	6 %	10 %	15 %
Sulfure de sodium crist.	6 —	10 —	15 —
Carbonate de soude calc.	5 —	5 —	5 —
Sulfate de soude calc. par litre	10 gr.	15 gr.	20 gr.

La quantité d'eau employée est de 20 à 25 fois le poids du coton. On teint au bouillon 1 heure, exprime et rince.

Pour la teinture en pièces, on se sert de préférence d'un jigger muni de rouleaux presseurs : on teint au bouillon de 3/4 à 1 heure, passe entre les rouleaux et rince immédiatement à l'eau froide dans un autre jigger. Il est bon, pour les tissus difficiles à pénétrer, d'ajouter 0,5 à 1 % d'huile pour rouge.

Le traitement avec le bichromate de potasse et sulfure de cuivre accroît considérablement la solidité à la lumière, et l'intensité des nuances. L'opération se fait au bouillon, 15 à 20 minutes avec :

Sulfate de cuivre..... ..	1-2 %
Bichromate de potasse.....	1-2 —
Acide acétique.....	2-3 —

VIOLETS TRIAZOL B NOUV. ET R (*K. Oehler*).

(*Éch. n° 33.*)

La teinture de ces violets pour coton réussit surtout bien avec le sel de soude et le sulfate de soude. La marque B donne un violet bleuâtre; la marque R, un violet rougeâtre. La première convient principalement pour la teinture du coton, à cause de la pureté de sa nuance et de sa bonne solidité au savon et à l'acide. La seconde se distingue par la beauté et la pureté de sa nuance et sa solidité au lavage; c'est, en outre, un colorant excellent pour la teinture de la mi-soie.

BENZO VIOLET RL EXTRA (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 34.*)

Ce colorant direct pour coton se teint en présence de sulfate de soude et de carbonate de soude. Pour un violet foncé, on emploiera :

4 % colorant.
40 — sulfate de soude crist. (20 % calc.).
2 — soude calc. (6 % cristaux).

La résistance à la lumière est passable. La solidité aux alcalis, au frottement, à la sueur et aux acides dilués est moyenne. Il se laisse ronger au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

Dans les tissus mixtes, mi-laine et mi-soie, les deux fibres prennent à peu près la même nuance et la même intensité.

NOIRS THIOGÈNE NB ET T (*Meister, Lucius & Bruning*).

(*Éch. n°s 35 et 36.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. 8, p. 44.

BLEUS MARINE BW ET HH (*Soc. Ind. chim. Bâle.*)

Ces deux nouveaux colorants acides unissent et tranchent bien. On les teint en bain bouillant de sulfate de soude et d'acide sulfurique. Les effets de coton blanc se trouvent réservés.

Ces colorants sont suffisamment solides au lavage, à la lumière, aux alcalis, aux acides et au frottement, ainsi qu'à un léger foulon; ils résistent au decatissage.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 janvier 1904.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Osc. Alliston, Félix Binder, Léon Bloch, Ch. Brandt, Rob. Bruckmann, Paul Dosne, Cam. Favre, Georges Forel, Georges Freyss, Eug. Jaquet, Ernest Keller, F.-H. de Niederhæusern, Emilio Noelting, Aug. Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Théod. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Émile Trautmann, Ch. Vaucher, Félix Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, Joseph Zubelen, Louis Zuber, Ferd. Oswald; total : 28 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la correction suivante :

Noir d'aniline sur laine avec enlevages de couleurs, de M. Pokorny, la deuxième phrase est à changer comme suit :

Le tissu est lavé, savonné, bisulfité et chloré avec 240 lit. eau + 22 lit. chlorure de chaux à 4° B. + 18 lit. acide chlorhydrique à 4° B. degré de ce mélange : 0°,6 B.).

Bleu d'alizarine, l'historique de sa découverte et le discours de M. Brunck. — M. Maurice Prud'homme adresse au comité la lettre suivante :

Dans un discours prononcé à Cassel par M. H. Brunck, directeur général de la B. A. u. S. F., le 21 septembre 1903, à l'occasion d'une fête offerte à M. Græbe (*Revue générale de chimie pure et appliquée*, 1903, p. 524), je trouve la phrase suivante : « Prud'homme, voulant régénérer l'alizarine et la nitroalizarine d'une couleur pour impression, renfermant de la glycérine, eut l'idée de la traiter par l'acide sulfurique; il observa bien la formation d'un mélange de matières colorantes impures, mais ne poursuivit pas ses recherches. En examinant cette réaction de plus près, je parvins à isoler le bleu d'alizarine, et à rendre sa fabrication pratique. »

Ce dernier point est parfaitement exact; mais les origines de la découverte du bleu d'alizarine, telles qu'il plaît à M. Brunck de les imaginer, sont absolument fausses. Je les ai exposées pour la première fois au comité de chimie, dans sa séance du 13 juin 1877 (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1877, p. 493) et le procès verbal mentionne cette communication en ces termes : « M. Prud'homme donne lecture d'une note, où sont consignés les premiers résultats qu'il a obtenus par l'action à chaud d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré sur les matières colorantes de la série de l'anthracène. . . . . La mononitroalizarine donne naissance à deux nouveaux corps, etc. »

La note définitive, qui fut présentée à la Société industrielle le 23 juin 1877 et parut dans le numéro de décembre de son Bulletin, sous le titre : *Nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène*, débute ainsi : « Dans le cours de recherches, que j'avais entreprises, pour tenter de déshydrater certains corps, au moyen d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré, il m'est arrivé de mettre en présence de ces réactifs diverses matières colorantes de la série de l'anthracène. »

Dans aucune de ces communications, il n'est donc question de régénérer la nitroalizarine d'une couleur d'impression. Les conditions mêmes dans lesquelles se firent mes essais, sont incompatibles avec cette opération, et il est presque inutile d'insister sur l'invraisemblance d'une pareille entreprise, tentée *avec de l'acide sulfurique à 66°*, tandis que le traitement, dont le but est de saccharifier l'amidon de l'épaississant et d'éliminer le mordant, se fait toujours avec de l'acide très étendu.

Le comité s'associe à la protestation de M. Prud'homme et vote l'insertion de sa lettre au procès-verbal. Il rappelle à cette occasion l'article suivant paru dans les *Annales de Liebig* (201, p. 333) :

Sur le bleu d'alizarine, par G. Græbe.

En 1877, Prud'homme (1) communiqua l'observation intéressante que l'orange d'alizarine β-nitroalizarine de Rosenstiehl et Caro chauffée avec la glycérine et l'acide sulfurique, fournit un mélange de deux matières colorantes. L'une teint les mordants d'alumine en violet et les mordants de fer en bleu, tandis que l'autre donne des teintures brunes avec les deux mordants. Cette observation, que M. Prud'homme ne poursuivit pas plus loin, conduisit H. Brunck à fonder la fabrication industrielle d'un nouveau colorant. Il réussit à préparer à l'état pur le corps teignant en bleu, d'élaborer au point de vue technique le procédé de préparation et à l'exploiter sur une grande échelle. Depuis le commencement de l'année 1878, cette matière colorante est livrée au commerce par la Badische Anilin und Sodafabrik à Ludwigshafen-sur-Rhin, etc. »

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 28, 62 (1877). Ce mémoire est identique avec celui publié dans le *Bulletin* de Mulhouse, 1877, p. 610.

Enlevage noir d'aniline sur laine, par M. Pokorny. — M. Eugène Jaquet, nommé rapporteur de cette question, prie le comité de désigner un autre de ses membres pour remplir ces fonctions.

Le travail est renvoyé à l'examen de Henri Schmid.

Encres à marquer les tissus. — Concours au prix N° 39.

M. Jaquet présente sur cette question le rapport suivant :

Rapport sur une demande de concours au prix 39.

Encre à marquer « Elsass ».

Cette encre paraît être à base de goudron.

Elle supporte bien le flambage, mais résiste incomplètement aux opérations de blanchiment.

Après une teinture en nuances foncées cette encre n'est plus du tout visible.

Elle ne répond pas aux exigences du prix 39.

Encre à marquer « Lothringen ».

Au flambage, au gaz, le tissu est peu attaqué; par contre, à la plaque, l'altération est sensible.

Si l'on a soin de ne prendre les pièces marquées avec cette encre, en travail, que deux ou trois jours après le marquage, la résistance au blanchiment est parfaite, et les caractères restent visibles après la teinture en nuances foncées.

Par contre, ces qualités n'existent plus lorsque l'on blanchit le tissu fraîchement marqué.

Quoique cette encre soit une des meilleures qui existent jusqu'à présent, elle ne répond pas aux exigences du prix 39.

Mordançage. — Etude sur le mordançage de la soie. Concours au prix N° 15. — L'examen de cette demande est renvoyé à M. Léon Bloch.

Aluminate de soude électrolytique, de M. E. Fabrig. — Le comité prie MM. Nœlting et Wild de se charger de l'analyse de ce produit.

Dosage des sulfocyanures, en présence des sels précipitant l'azotate d'argent; cristallisation du chlorure d'ammonium; note sur les formiates métalliques.

Le comité de chimie adresse à MM. Dubosc et O. Piequet ses remerciements pour l'envoi de ces trois brochures, qui trouveront place à la bibliothèque de la société. Ces travaux, ayant paru ailleurs que dans nos Bulletins, ne sauraient donner lieu à un rapport du comité.

Amines primaires. — Pli cacheté N° 1170, de M. Robert Lepetit. — Le rapporteur, M. Fress, demande l'envoi de son rapport à M. Lepetit, en priant ce dernier de compléter certaines indications. — Adopté.

Enlevages à l'hydrosulfide formaldéhyde. — Le comité adjoint au rapporteur, M. Schmid, une commission de six membres pour l'examen des plis Cam. Kurz et Emile Zundel. Cette commission est composée de MM. Albert Scheurer, Nœlting, Binder, Jaquet, Romann, Cam. Schœn.

Enlevage à l'hydrosulfite-formaldéhyde. — M. Romann présente quelques observations sur la couleur dont la composition se trouve indiquée dans le pli cacheté de M. Kurz. Lecture faite de cette note, son examen est renvoyé à la prochaine séance.

Renouvellement du bureau. — MM. Albert Scheurer secrétaire ; Nœlting et Oswald, secrétaires adjoints, sont renommés à l'unanimité.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

Séance extraordinaire du 25 janvier 1904.

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Oscar Alliston, Fél. Binder, Léon Bloch, Ch. Brandt, Rob. Bruckmann, Paul Dosne, Ern. Keller, Alb. Keller-Dorian, Emilio Nœlting, Aug. Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Félix Weber, Alphonse Wehrlin, Ch. Weiss, Eugène Wild, Louis Zuber, Ferd. Oswald ; total : 19 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté avec cette observation que la note sur les enlevages, présentée par M. Romann, est faite en collaboration avec M. Alliston.

Hydrosulfite, Plis. Émile Zundel nos 1345, 1361 et 1388, et Camille Kurz, n° 1357. — Le rapporteur a réuni en un seul rapport l'examen de ces trois pièces concernant l'une la préparation de l'hydrosulfite de zinc et ses applications ; les deux autres, l'emploi dans l'impression des hydrosulfites solides stabilisés par la formaldéhyde.

Ce rapport s'occupe, en outre, d'un nouveau bistre de chrysoïdine rongeable par les hydrosulfites-formaldéhydes de la manufacture Émile Zundel.

M. H. Schmid a confirmé la justesse de l'observation de M. Kurz, que le simple mélange d'hydrosulfite de soude solide et de formaldéhyde, fait dans la couleur même, ronge le rouge para en blanc parfait ; il s'est assuré que l'effet d'enlevage de la même couleur, exempte de formaldéhyde, est presque coup nul.

D'un autre côté, il a constaté la stabilité défectueuse de la couleur Kurz, qui se décompose au bout de peu de temps, en dégageant une mauvaise odeur, noircissant les rouleaux de cuivre à la manière des colorants soufrés et s'affaiblissant graduellement, jusqu'à extinction complète de tout pouvoir rongeant. Cette détérioration spontanée provient d'une insuffisance d'aldéhyde protectrice, qui donne lieu à une oxydation de l'hydrosulfite de soude non engagé en composé double stable ; le produit de cette oxydation, le bisulfite sodique, agit sur une autre partie de l'hydrosulfite avec formation de sulfite de soude et d'acide hydrosulfureux libre. Dans la décomposition instantanée de ce dernier, il se dégage SO et s'élimine du S, cause de l'attaque des rouleaux. — En augmentant la dose de la formaldéhyde dans la recette indiquée dans le pli de M. Kurz, ces inconvénients ne se produisent plus.

D'autre part, le rapporteur a trouvé confirmée, par ses essais, la perfection avec laquelle les couleurs azoïques insolubles engendrées sur la fibre, telles que le rouge paranitraniline et le puce chrysoïdine, sont rongées, au vaporisage, par l'hydrosulfite de soude formaldéhyde préparé d'avance et isolé à l'état solide, ainsi que l'extrême stabilité des couleurs d'enlevage dérivant de ces couleurs dont il n'a pas pu constater une diminution de la force rongeante, après une conservation de trois semaines.

Le comité vote l'impression du pli Kurz et des trois plis cachetés Zundel et du rapport de M. Schmid.

Application de l'hydrosulfite-formaldéhyde. — MM. Aug. Romann et O. Alliston annoncent qu'ils ont trouvé, en confirmation avec les essais de M. Henri Schmid, qu'une couleur faite d'après la recette de M. Kurz (pli cacheté n° 1357 du 1er décembre 1902 était peu stable et que, pour en augmenter la stabilité, il était nécessaire de renforcer les proportions de formaldéhyde

D'un autre côté, faisant suite à leurs essais, ces messieurs sont également arrivés à augmenter la stabilité de la couleur Kurz :

1° Par l'addition de sels alcalins (carbonate de soude, carbonate de chaux, etc.) ;

2° Par l'addition, par litre de couleur, de 60 gr. sulfite de potasse à 40° B. ou 80 gr. bisulfite de soude additionné de soude nécessaire à sa transformation en sulfite ; une couleur faite dans ces conditions se conserve neuf jours au moins. Une couleur faite avec l'hydrosulfite NF, des Farbwerke Meister Lucius & Bruning, se conserve, dans des conditions normales, plusieurs semaines.

Les auteurs se proposent de continuer leurs essais à ce sujet.

Application par impression d'une série de nouveaux colorants directs sur coton, par MM. Ed. Kopp et Cam. Favre. — M. Oscar Michel dépose son rapport sur le procédé appliqué par les auteurs, et conclut à l'insertion des plis cachetés au *Bulletin*, suivis de son rapport.

Le comité adopte ces conclusions.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 3 février 1904.

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Oscar Alliston, Félix Binder, Léon Bloch, Paul Dosne, Cam. Favre, Georges Freyss, Emilio Nœlting, Auguste Romann, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ferd. Oswal ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Enlevage de couleur sur noir d'aniline développé sur laine, par M. Pokorny (pli cacheté n° 1056 du 1er octobre 1898). — M. Schmid donne lecture de son rapport sur ce pli cacheté. Il résulte de cette étude qu'avant M. Pokorny, M. Jaquet, en août 1891, puis la maison Oehler, un mois plus tard, ont exécuté cet article, dans lequel M. Jaquet seul a produit du blanc.

Le comité, jugeant qu'en dehors de toute question de priorité le pli de M. Pokorny offrait un certain intérêt, en vote l'impression, suivie du rapport de M. Schmid.

Demi-enlevage sur tannin (pli cacheté n° 1180, du 7 mai 1900, par M. Ch. Zundel). — L'auteur imprime sur tissu préparé au tannin une couleur renfermant du silicate, borate, sulfite, hyposulfite, carbonate de soude et vaporise. Ces corps, d'une alcalinité réduite, ne transforment en acide gallique qu'une partie du tannin et produisent ainsi un demi-enlevage.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Oscar Alliston.

Bronze des cloches de Soultzmatt. — M. Fr. Kessler a envoyé des échantillons de *bronzes* pris sur deux vieilles cloches de Soultzmatt.

MM. Nœlting et Wild veulent bien se charger d'en analyser la composition.

Enlevage bleu de Prusse sur rouge turc. — Une lettre de M. Bontemps, datée de Passaic (U. S. A.), fait observer que l'emploi du prussiate jaune, comme en fait foi sa lettre du 20 décembre, a été essayé par lui dans sa couleur bleu enlevage sur rouge turc et qu'il y a substitué le prussiate rouge.

L'auteur semble n'avoir pas bien saisi le sens de la modification proposée à sa recette par M. H. Schmid.

Cette dernière, en effet, ne réside pas dans l'emploi de tel ou tel prussiate, mais dans la réunion, en *une* couleur, des deux agents générateurs du bleu de Prusse, du fer et du prussiate. Ce procédé, qui, vu la causticité de la couleur d'enlevage, n'est réalisable qu'en présence de glycérine, donne lieu à la suppression du fer dans le dégommage acide qui suit le vaporisage, et à une meilleure fixation du bleu.

Encre à marquer les tissus, devise : « America ». — L'auteur propose le nitrate d'argent. Ce procédé est connu depuis longtemps pour marquer le linge, mais n'a pas d'intérêt industriel.

Blanchiment des tissus. Procédé pour enlever les taches de graisses minérales, devise : « America ». — L'auteur recommande l'emploi d'un dissolvant à appliquer à la main, procédé qui peut convenir pour un vêtement, mais non dans l'industrie du blanchiment, où il s'agit, pour réaliser le dégraissage des tissus, de trouver une drogue susceptible de produire son effet lorsqu'on l'introduit dans une lessive ou qu'on la fait intervenir dans une opération quelconque du blanchiment, de façon à éviter toute main-d'œuvre supplémentaire et tout traitement spécial.

La séance est levée à 6 h. 30.

REVUE DES JOURNAUX

MORDANTS

LAINE. Mordançage de la, au moyen d'un mélange de sulfate d'alumine et d'acide lactique, par M. le Dr **FRANTZ DURING** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 322).

J'ai trouvé, déjà en mars 1900, qu'en remplaçant le tartre, respectivement l'acide oxalique, employés jusqu'à présent comme corps auxiliaires de mordançage en présence de sels d'alumine pour mordancer la laine, par l'acide lactique, et teignant ensuite en couleurs d'alizarine, on obtient des tons colorés bien plus beaux et plus solides que ceux obtenus jusqu'à présent. En particulier on obtient un rouge alizarine plein de feu en mordançant la laine avec :

5 % de sulfate d'alumine.
5 % d'acide lactique.

On remarque, en même temps, que la fibre de laine traitée ainsi est moins attaquée et que des écheveltes mordancées avec l'acide lactique, comparativement avec du tartre et de l'acide oxalique se raccourcissaient beaucoup moins.

On remarquait la même différence en teignant en un seul bain, c'est-à-dire en un bain contenant à la fois le sulfate d'alumine, l'acide lactique et la matière colorante d'alizarine et en montant lentement au bouillon.

Les essais furent faits avec de l'acide lactique technique 50 % de la maison C.-H. Bœhringer fils, à Nieder-Ingelheim-sur-Rhin.

J'avais l'intention de prendre un brevet pour ce nouveau procédé, mais j'ai retiré ma demande.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **ALFRED ABT** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1903, p. 323).

Vous m'avez chargé de l'examen d'un pli cacheté déposé par M. le Dr Düring, concernant le mordançage de la laine avec des sels d'alumine en présence d'acide lactique.

D'après le Dr Düring, on obtient des résultats bien plus avantageux en mordançant la laine avec des sels d'alumine en présence de l'acide lactique comme acide auxiliaire, qu'avec l'acide tartrique ou oxalique, employés jusqu'à présent.

Les nuances obtenues d'après ce nouveau procédé seraient plus vives et plus solides au foulon et la fibre moins attaquée. Comme meilleure recette, il indique la suivante :

5 % de sulfate d'alumine.
5 % d'acide lactique, 50 % Bœhringer).

La différence des teintes serait surtout marquée dans le cas de rouge d'alizarine S (B. A.-u. S.-Fab.).

Pour élucider cette question, j'ai fait une série d'essais de mordançage et de teinture.

La laine fut d'abord mordancée d'après le procédé du Dr Düring avec :

5 % de sulfate d'alumine.
5 % d'acide lactique, 50 % tech.

dans les conditions ordinaires, puis teint avec :

6 % de rouge alizarine S.

en présence d'un peu d'acide acétique.

L'essai n° 2 a été mordancé dans les mêmes conditions, en remplaçant l'acide lactique par 5 % d'acide tartrique et teint ensuite avec 6 % d'alizarine rouge S.

L'essai n° 3, en remplaçant l'acide lactique au mordançage par l'acide oxalique 5 % et teignant ensuite avec la même quantité de rouge alizarine S.

Le mordançage semblait s'effectuer de la même manière dans les trois essais, tandis qu'à la teinture avec le rouge d'alizarine S, j'ai pu constater de grandes différences.

L'acide lactique, employé comme acide auxiliaire au mordançage, donnait à la teinture le meilleur résultat en produisant un magnifique rouge-ponceau très vif et très solide au foulon. Puis venait l'acide tartrique; quant à l'acide oxalique, il donna le plus mauvais résultat. Les teintes obtenues avec ces deux derniers produits étaient des bordeaux jaune sale, qui passaient au foulon aux bordeaux bleus.

Le même phénomène se présenta en teignant dans le même bain avec ces trois acides auxiliaires, quoique les tons obtenus après teinture fussent moins intenses.

En travaillant, par contre, avec des *proportions équivalentes* des trois acides auxiliaires dans les conditions habituelles, les résultats obtenus après teinture sont tout à fait différents.

La quantité équivalente correspondant à 5 % d'acide lactique 50 % est de 2,08 % pour l'acide

tartrique et de 1,78 % pour l'acide oxalique. Les teintes obtenues ainsi après teinture ne différaient guère, quoique celle obtenue avec de l'acide lactique fût toujours la plus vive et la plus solide au foulon.

Il en fut de même pour les teintes obtenues avec des proportions équivalentes des trois acides auxiliaires dans un même bain. Les teintures étaient toutefois moins intenses que dans le premier cas.

De tous ces essais, on peut tirer la conclusion suivante : En mordançant la laine avec 5 % de sulfate d'alumine, en présence des trois acides auxiliaires en proportions équivalentes et teignant ensuite avec du rouge alizarine S (6 %), c'est avec l'acide lactique (5 % à 50 %) qu'on obtient le meilleur résultat, soit en opérant en deux bains, soit en un seul, puis vient l'acide oxalique et en dernier lieu l'acide tartrique (1,78 et 2,02 %).

Quant au toucher et à la solidité de la fibre, on ne remarque pas de différence après le mordançage, ni après la teinture.

D'après tous ces résultats, les affirmations du Dr Düring sont donc parfaitement justifiées, il s'agit seulement encore de voir si son procédé possède aussi une valeur pratique.

Dans les tableaux suivants, on peut voir comparativement les prix de revient des différents procédés pour 100 k. de laine :

Procédé I.

5 k. sulfate d'alumine à M. 0,15 =		M. 0,75
1,5 — tartre.....	— 1,20 =	1,80
1 — acide oxalique...	0,50 =	0,50
		M. 3,05

Procédé II.

5 k. sulfate d'alumine à M. 0,15 =		M. 0,75
2 — acide oxalique....	— 0,50 =	1,00
		M. 1,75

Procédé III.

5 k. sulfate d'alumine à M. 0,15 =		M. 8,75
5 — acide lactique....	— 0,65 =	3,25
		M. 4,00

On voit que le procédé à l'acide lactique comme acide auxiliaire est beaucoup plus coûteux que les anciens procédés. Voilà pourquoi le procédé du Dr Düring n'a, jusqu'à ce jour, de valeur pratique que si l'on attache de l'importance à la grande solidité au foulon que présentent les teintures obtenues d'après ce procédé (1).

HUILE POUR ROUGE TURC. Sur l'et l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'huile d'olives, par M. W. HERBIG *Farber Zeitung*, 1903, p. 293 et 309.

Dans un travail antérieur, l'auteur a montré que la formation d'acide sulfureux, quand on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur l'huile d'olive, est très faible, même en se plaçant dans des conditions spéciales, c'est-à-dire, par exemple, en ne refroidissant pas le mélange d'huile et d'acide. Il faut donc écarter l'hypothèse d'une action oxydante de l'acide sulfurique sur l'huile.

Une autre question reste à résoudre, c'est le rôle de la glycérine lors de la transformation de l'huile. La solution de ce problème peut avoir un intérêt pratique, en permettant de déterminer exactement la quantité d'acide nécessaire pour préparer avec l'huile d'olive une huile pour rouge convenable, et en fixant la méthode de préparation des acides gras solides au moyen des graisses liquides.

En général, on n'emploie guère, pour la préparation de l'huile pour rouge, que l'huile de ricin; pourtant, certaines maisons emploient un mélange d'huile de ricin et d'huile d'olives, ainsi que l'huile de coco, qui donne un produit ne jaunissant pas le blanc des pièces au vaporisage. L'huile de coco renferme une proportion énorme de triglycérides des acides myristique et laurinique, et très peu de glycérides de l'acide oléique.

L'emploi des corps gras qui, comme les huiles de navette, de coton, de sésame et de poisson, sont riches en acides palmitique et stéarique, est interdit pour la préparation d'une bonne huile pour rouge. En effet, les produits obtenus avec ces huiles se troublent, quand on les neutralise jusqu'à réaction fortement alcaline, ou quand on les étend de beaucoup d'eau : il se sépare des acides gras ou leurs éthers glycériques.

Il faut aussi remarquer que la nature de l'huile employée a une influence considérable sur la nuance des colorants azoïques, formés directement sur la fibre. L'addition d'huile pour rouge est absolument indispensable pour arriver à de bons résultats pratiques. Sans huile, le rouge de paranitraniline, par exemple, est jaunâtre et terne, tandis que produit en présence d'huile pour rouge il est carminé et possède l'éclat du rouge turc. L'huile pour rouge n'est pas non plus à dédaigner pour la préparation du bleu de dianisidine, et la nuance est intimement liée à la nature de l'huile employée. L'huile pour rouge turc ordinaire donne des nuances rougeâtres, tandis que le sulforicinate d'ammoniaque en donne de verdâtres; enfin, l'huile préparée au moyen de l'huile d'olives donne des nuances encore plus verdâtres et plus pleines. On sait, enfin, que la préparation en β-naphtol ne brunit pas quand on lui associe de l'huile pour rouge.

La question de savoir de quelle manière l'acide sulfurique concentré agit sur les éthers glycériques des acides gras ne saurait, malgré de nombreux travaux sur ce sujet, être considérée comme résolue, car les résultats obtenus sont absolument différents.

Pour certains chimistes, il se produit une décomposition complète de l'éther glycérique en glycérine et acides gras libres, qui se combinent ensuite à l'acide sulfurique. D'après d'autres, il se fait une saponification partielle de la trioléine, qui passe à l'état de monoléine; celle-ci se transformerait sous l'influence de l'acide sulfurique en un éther glycérique sulfoné de l'acide oxystéarique, avec oxydation partielle, par conséquent, de l'acide gras. On admet aussi une saponification partielle du triglycéride en acides gras et en glycérine, les acides gras entrant en combinaison avec l'acide sulfurique : la partie non saponifiée de l'huile constituerait un élément absolument essentiel de l'huile pour rouge, qui aurait une influence prépondérante pour la formation de la laque d'alizarine. Enfin, on a aussi émis l'hypothèse que sous l'action de l'acide sulfurique il n'y a pas de glycérine mise en liberté, mais que cet acide s'unit directement au triglycéride pour former des éthers acides.

L'action de l'acide sulfurique sur le glycéride de l'acide oléique, tel qu'il est contenu dans l'huile d'olive et l'huile d'amande, a été, pour la première fois, étudiée de près par Fremy en 1876. D'après lui,

(1) Le comité de chimie, après délibération, a demandé l'impression du pli de M. Düring, suivi du rapport de M. Abt.

il se produit une décomposition totale de la trioléine en glycérine et acide oléique ; la glycérine est transformée, par l'acide sulfurique en excès, en acide sulfoglycérique qui reste dans les eaux-mères, et l'acide gras passe à l'état d'acide sulfoléique et sulfomargarique, que l'ébullition avec l'eau transforme en acide métamargarique, fondant à 50°, en acide hydromargarique fondant à 60°, en acide hydromargaritique fondant à 68°, et en acides métaoléique et hydroléique liquides.

Cet acide hydromargaritique a la composition de l'acide oxystéarique, bien étudié par Saytzeff, et dont la formation, sous l'action consécutive de SO^4H^2 et de l'eau sur l'acide gras, se produit, comme celle de l'alcool éthylique, en partant de l'éthylène.

Une décomposition complète de la trioléine en acide gras et en glycérine est également admise par Lochtin. D'après lui, on doit conduire l'opération de la fabrication de l'huile pour rouge avec l'huile de ricin, comme avec les autres huiles, de manière à obtenir la décomposition complète en acides gras et en glycérine, sans que la température s'élève trop et sans que l'huile subisse trop longtemps ou trop peu l'action de l'acide sulfurique. Si la durée d'action est trop courte, la décomposition en acides gras et glycérine n'est pas complète ; si elle est trop longue, l'action de l'acide est exagérée, le produit obtenu se mêle mal à l'eau et donne des solutions alcooliques troubles, et, enfin, les nuances obtenues en teinture sont ternes.

D'après Muller-Jacobs, il ne se produit qu'une saponification partielle du corps gras. La présence d'environ 30 % de triglycéride non décomposé (contrairement à l'opinion de Lochtin) est indispensable à l'action de l'huile pour rouge comme mordant. L'huile non transformée, en entraînant dans la laque, doit en quelque sorte la recouvrir, lui conserver un certain degré d'humidité, la protéger, et enfin donner à la couleur du brillant et de la solidité. Les sels de soude ou d'ammoniaque des acides sulfo et oxystéarique renfermés dans l'huile pour rouge, seraient, après la teinture, éliminés par les lavages, de sorte que 30 % seulement de l'huile pour rouge agiraient réellement.

D'après Lukianoff, les acides gras sulfonés, fortement acides, solubles dans l'eau, déterminent principalement le ton de la laque, tandis que les substances insolubles l'affaiblissent, bien qu'elles concourent à la saturation, à l'égalité et à la solidité de la couleur. La laque colorée se produit par l'action réciproque de l'alumine, de l'acide oxystéarique provenant de la décomposition des sels des acides gras sulfonés, et enfin de l'alizarine. La laque ainsi obtenue, déjà belle, gagne encore sous l'action des glycérides qui exercent sur elle une action physique.

Si l'on traite par l'acide sulfurique concentré les huiles d'amandes, de navette, d'olives, de ricin, de manière que la température ne dépasse pas 30° et qu'il ne se dégage pas d'acide sulfureux, et qu'on arrête la réaction en ajoutant à la masse le double de son volume d'eau froide, il se forme des produits très variables, d'après la concentration, la quantité et le mode d'action de l'acide, ainsi que d'après la température finale de la masse. Le dosage acidimétrique de la solution acide, séparée du produit huileux, montre qu'il y a un rapport fixe entre la quantité d'acide entrée en réaction et le produit huileux.

Liechti et Suida ont aussi trouvé que quand on étend d'eau le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olives, et qu'on la sépare par l'éther du liquide acide, on retrouve dans celui-ci 80 à 85 % de l'acide mis en œuvre.

Des essais de Muller-Jacobs, il ressort que le poids spécifique et la teneur en eau du produit de la réaction augmentent avec la quantité d'acide prise par l'huile, et que la solubilité dans l'eau et l'ammoniaque est accrue en même temps. Si la température de la réaction dépasse une certaine limite, la teneur en acide sulfurique et en eau, ainsi que le poids spécifique et la solubilité de la masse dans l'eau décroissent, tandis que la solubilité dans l'alcool augmente.

Une partie du produit de la réaction est soluble dans l'eau, une autre dans l'éther. Celle-ci, débarrassée de l'éther et traitée par l'alcool, s'y dissout dans une certaine proportion.

Pour isoler la partie soluble dans l'eau, le produit de la réaction est dissous dans son volume d'éther, puis agité avec dix fois son volume d'eau distillée. On répète l'opération; les solutions dans l'éther sont purifiées, puis l'éther est distillé et le résidu huileux est traité par l'alcool chaud.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique ou du sel marin à la solution aqueuse, on sépare un composé soluble dans l'eau qui vient surnager. Il est facilement soluble dans l'eau acide et dans l'alcool, présente une réaction fortement acide, et est miscible à l'éther. A l'état concentré, sa densité est de 1,025 à 17°,5. Les solutions moussent par l'agitation et ont un goût amer; l'addition de grandes quantités d'acide reprécipite le corps, tandis qu'une faible quantité d'acide ne produit qu'un trouble. La chaleur ou le temps entraînent la décomposition du corps isolé ou en solution aqueuse, avec formation de deux composés semblables aux acides gras, qui se solidifient en une masse jaunâtre cristalline à la température ordinaire, et fondent de 59° à 63° : il se sépare en même temps de l'acide sulfurique. Cette décomposition, d'après Muller-Jacobs, est produite par les acides ou les alcalis. Ce dernier fait est très remarquable car, d'après Benedict et Ulzer, l'acide sulfostéarique, que Muller-Jacobs avait certainement en solution aqueuse, ne doit pas être modifié par les alcalis concentrés.

Avec les oxydes métalliques, l'acide sulfostéarique donne des sels solubles dans l'eau ; ceux des terres et des métaux lourds se présentent à l'état de précipités, ou d'huiles denses, qui sont solubles dans un excès de l'acide. Les sels alcalins sont sirupeux, donnent des dissolutions claires dans l'eau et dans l'alcool, qu'on peut chauffer à 100°-110°, sans les décomposer. L'analyse du sel de baryum correspond à la formule $C^{18}H^{32}O^7SBa$.

En chauffant l'acide sulfostéarique deux heures à l'ébullition avec 20 fois son poids d'eau, on obtient une masse brun-jaunâtre, fondant à 62°,5. Dans l'eau-mère, Muller-Jacobs n'a pas pu déceler la présence de la glycérine, mais bien celle de l'acide sulfurique, qui fut titré. En admettant la formation d'acides oxyoléique et oxystéarique, la réaction se formulera :

$$2.C^{18}H^{34}SO^5 + H^2O = C^{18}H^{34}O^3 + C^{18}H^{36}O^3 + 2.SO^4H^2$$

D'après cette équation, avec 299 parties d'acide gras formé, 98 parties d'acide sulfurique ou 30,5 % sont mis en liberté.

La couche grasse renferme un acide analogue à l'acide stéarique et fondant à 70°,4.

L'eau-mère alcoolique, provenant de la cristallisation de cet acide dans l'alcool, permet d'isoler un

acide visqueux, ne se soliditiant pas à 10°, d'un goût et d'une odeur rance.

L'acide fondant à 70°,4 fixe de l'iode, ce que ne fait pas l'acide oxystéarique ; il dissout le soufre, le camphre, la naphtaline, les couleurs dérivées de l'anthracène, les laques de matières colorantes, et donne avec son volume ou le double de son volume d'éther, de chloroforme, de benzine et de sulfure de carbone, des liquides clairs, solubles dans l'eau.

L'acide concentré et des solutions salines peuvent dissoudre de grandes quantités d'acides gras solides et de triglycérides. Par l'ébullition de ces solutions, les huiles qu'elles renferment subissent une décomposition, avec départ de glycérine. La partie des huiles sulfurées, soluble dans l'éther, est traitée par l'alcool, après distillation de l'éther. Muller-Jacobs obtenait ainsi une huile neutre jaune, qui par saponification donne de la glycérine et doit être considérée comme de la trioléine : la quantité de cette huile variait de 28 à 35 °/₀ de l'huile brute employée. L'extrait alcoolique du résidu laissé par l'éther abandonnait, par évaporation de l'alcool, une masse semblable au beurre, demi-solide, qui se laissait scinder en deux parts : une liquide, l'autre solide fondant à 70°,5. Les propriétés de cette dernière étaient celles de l'acide oxystéarique, dont on a parlé plus haut.

L'eau-mère acide, provenant de la préparation de l'huile pour rouge au moyen de l'huile d'olives, fut additionnée d'acétate de baryte, de manière à précipiter exactement l'acide sulfurique. Le liquide filtré et évaporé consistait en un sirop épais, brun, sucré, qui fut caractérisé comme de la glycérine. De 100 gr. d'huile brute on retira 2 gr. 7 de glycérine, ce qui correspond à l'équation :

$$(C^{18}H^{33}O)^3C^3H^5O^3 + 3.SO^4H^2 = C^3H^8O^3 + 3.C^{18}H^{34}SO^5$$

La partie de l'huile non attaquée, ainsi que l'acide oxystéarique provenant de la décomposition de l'acide gras sulfoné, restent en solution à la faveur de l'acide gras sulfoné. La quantité de celui-ci dépend de la température de la réaction et de la durée du contact, et peut être nulle, en raison de la facilité avec laquelle il se transforme en acide oxystéarique et de la tendance de ce dernier à donner un anhydride.

Cet acide sulfoné a été étudié par divers chimistes. MM. Constantin et A. Saytzeff le préparaient en faisant agir 35 gr. d'acide sulfurique concentré sur 100 gr. d'huile, en ne dépassant pas 35° de température, puis exposaient le mélange pendant vingt heures à 0°. Ils ajoutaient de l'eau glacée, de manière à éviter la formation d'acide sulfureux. Au bout d'un certain temps, venait surnager une couche brune de l'acide sulfoné. On le dissout dans l'eau et le fit bouillir, jusqu'à ce que la masse surnageante n'augmentât plus.

D'après Saytzeff, il se forme d'abord l'éther sulfurique de l'acide oxystéarique, qui se décompose sous l'action de l'eau bouillante :

$$C^{15}H^{31}.CH = CH.COOH + SO^4H^2$$
$$= C^{15}H^{31}.CH(O.SO^3H).CH^2.COOH$$

puis :

$$C^{15}H^{31}CH(O.SO^3H).CH^2.COOH + H^2O = SO^4H^2$$
$$+ C^{15}H^{31}.CH.OH.CH^2COOH$$

transformation analogue à celle de l'acide sulfoéthylique en alcool et acide sulfurique par l'ébullition avec l'eau.

Cet acide oxystéarique, d'après Saytzeff, en perdant de l'eau, se condense pour donner un anhydride (action de SO^4H^2).

Sabanéieff a obtenu aussi un anhydride, en chauffant l'acide oxystéarique de 130° à 150°, et a constaté qu'il est insoluble dans l'eau.

Benedict et Ulzer sont aussi d'avis que la partie de l'huile pour rouge soluble dans l'eau renferme un composé analogue à l'acide éthylsulfurique. Le produit de l'action de l'acide sulfurique sur la trioléine se compose donc d'une partie soluble et d'une partie insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, la benzine, etc. Cette dernière est principalement constituée par l'acide oxystéarique, ou son anhydride, et renferme en plus de l'acide gras libre et de la glycérine. La partie soluble dans l'eau consiste dans l'éther sulfurique de l'acide oxystéarique, qui, dans des conditions déterminées, par l'ébullition avec l'eau, l'acide chlorhydrique, ou les alcalis étendus, se décompose.

Benedict et Ulzer ont préparé, en traitant l'acide oléique par le soufre à 220°, un acide oléique, renfermant du soufre, qui, oxydé par le permanganate de potasse, donne une huile épaisse, de couleur brune plus ou moins foncée. Le mode de synthèse, la facile solubilité de ce corps dans l'eau et son caractère fortement acide doivent le faire considérer comme un acide sulfoné. Il possède les mêmes propriétés que l'acide gras, qui se trouve dans la partie soluble dans l'eau de l'huile pour rouge ; il n'en diffère que par sa résistance à l'action de l'acide chlorhydrique étendu et chaud ou à celle du même acide concentré, en tube scellé à 150°, tandis que l'acide soluble dans l'eau, provenant de la trioléine, est facilement décomposé dans ces conditions. Benedict et Ulzer concluent que l'acide de l'huile pour rouge n'est pas un véritable acide sulfoné, car la mise en liberté facile de l'acide sulfurique par l'eau bouillante et les acides étendus, et la résistance de ce corps aux alcalis bouillants, sont les caractères d'un éther sulfurique.

Liechti et Suida admettent que l'acide sulfurique agit pour saponifier l'huile d'olives, mais de telle façon qu'une molécule de trioléine donne naissance à une molécule de monoléine avec mise en liberté de deux molécules d'acide oléique.

Deux molécules de cette monoléine s'unissent à l'acide sulfurique, après qu'une partie de l'acide sulfurique employé a oxydé l'acide oléique en acide oxyoléique ou en acide oxystéarique, pour donner un éther sulfurique du glycéride de l'acide oxystéarique.

Muller-Jacobs, ainsi que Benedict et Ulzer, ont signalé l'invraisemblance de l'existence d'un pareil éther.

Le premier fait observer que le corps soluble dans l'eau, décrit par lui, peut être obtenu en partant de l'acide oléique pur et de l'acide sulfurique, sans faire intervenir de glycérine, à condition d'empêcher la production d'acide sulfureux et la décomposition de l'acide sulfoné formé.

Benedict et Ulzer objectent qu'un éther de la glycérine devrait être un corps à réaction neutre, tandis que le composé en question, soluble dans l'eau, réagit comme un acide fort. Cet éther devrait aussi se saponifier facilement par les alcalis, ce qui, en réalité, ne se produit pas même avec les alcalis concentrés, à l'ébullition.

Geitel n'admet pas non plus la formation de glycérine dans l'action de l'acide sulfurique sur la thio-

léine, et cherche à prouver que l'acide sulfurique se fixe directement sur le glycéride, pour donner un éther acide ou un éther neutre. Le premier proviendrait de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique libre, et le second de l'action sur le triglycéride, où l'éther neutre formé se décompose en éther acide. Geitel admet aussi que l'éther neutre de la glycérine est soluble dans l'eau, mais non dans les solutions de sulfate de potasse, tandis que le sel de potasse de l'éther acide se dissout en présence des sels. Il admet enfin que, par un long contact avec l'acide concentré, il se produit une décomposition en glycérine et acides gras substitués. D'après Geitel, l'acide sulfurique pourrait s'unir à l'acide oléique de deux manières différentes :

$$C^{15}H^{31} - CH^2 - CH(SO^3H) - COOH$$

ou bien :

$$C^{15}H^{31} - CH(SO^3H) - CH^2 - COOH$$

La présence simultanée de ces deux acides expliquerait la formation d'anhydrides et d'acides oléiques polymères de la forme :

$$\begin{array}{c} C^{15}H^{31} - CH - CH - COOH \\ | \qquad\quad | \\ C^{15}H^{31} - CH - CH - COOH \end{array}$$

En tenant compte des résultats fournis par les recherches qui viennent d'être analysées, M. Herbig arrive à cette conclusion, c'est qu'il y a lieu de soumettre à de nouveaux essais précis les points suivants :

1° L'action de l'acide sulfurique concentré sur la trioléine met-elle, oui ou non, de la glycérine en liberté? Dans le cas où la présence de la glycérine est constatée dans les eaux de lavage, a-t-on affaire à de la glycérine libre ou à de la glycérine provenant de l'éther glycérique soluble dans l'eau?

2° Quelle relation y a-t-il entre l'acide sulfurique, employé pour la transformation de l'huile, et la glycérine mise en liberté?

3° Comment se modifient les résultats, quand on modifie les conditions d'expérience?

R.

TEINTURE

TEINTURE en nuances changeantes sur mi-soie, par M. **JULIAN HAAS** (*Oesterreichs Wollen u. Leinen Ind.*, 1903, p. 1159).

L'article changeant ou à doubles nuances peut être produit directement par tissage, la chaîne et la trame étant teintes séparément en couleurs différentes, ou bien par teinture directe de tissus mixtes, coton et soie, coton et laine, soie et laine, etc. On distingue deux genres spéciaux, celui où le coton est noir et l'autre fibre, la soie par exemple, de nuances variées, et celui où coton et soie sont de nuances variées.

I. *Coton noir et soie en nuances variées.* — Pour cet article, le coton peut être teint au moyen de deux méthodes différentes, l'une ancienne, l'autre nouvelle. La première met en œuvre le tannin, le fer et le campêche; la seconde, le noir diamine BH de Cassella, que l'on diazote et copule avec la phénylènediamine.

Dans l'ancien procédé, on commence par teindre la soie, en nuances aussi vives, aussi pures que possible, car les opérations de la teinture du coton en noir pourraient les ternir. On employait pour le ponceau l'érythrosine et l'orangé II sur bain faiblement acidulé à l'acide acétique, mais la rhodamine G a remplacé l'érythrosine, la teinture se faisant sur bain à l'acide sulfurique faible. Le bleu était obtenu avec le bleu alcalin, et parfois le violet méthyle, le vert avec le vert malachite et le curcuma ou bien le vert acide et le jaune de quinoléine, le vieil or avec l'orange et le jaune de quinoléine, etc. La marchandise était ensuite mordancée toute une nuit dans une solution concentrée de tannin, puis le lendemain lavée à fond, traitée par l'émétique, lavée, et plongée dans un bain de nitrate de fer (rouille), à 1°-2° B., additionné d'un peu d'acide sulfurique. Le coton se teint en gris foncé, tandis que la soie, réservée par le tannin, conserve sa nuance primitive. La marchandise était ensuite lavée et passée dans un bain froid de campêche, additionné d'un peu de bois jaune. La teinture se fait lentement et le coton est noir au bout d'une heure. Les pièces étaient alors lavées et séchées.

Dans le nouveau procédé, on commence par teindre le coton en noir, au moyen du noir diamine BH, sur bain fortement alcalinisé à la soude et au savon. Plus le bain renferme de soude, mieux le coton se teint, et plus la soie se maintient propre et intacte : On peut prendre 30 gr. de cristaux de soude par litre d'eau, sans avoir à craindre un affaiblissement de la soie. Si l'on teint avec des colorants substantifs, cette condition de forte alcalinité doit être remplie, pour obtenir des nuances saturées et pour épuiser le bain.

Les tissus mi-soie légers sont plongés dans le bain de noir diamine bouillant et manœuvrés une heure. Avec les tissus plus lourds, de qualité supérieure, pour éviter les taches de soude (blanchissures) et les cassures, il ne faut pas dépasser 75°. Les pièces sont ensuite bien lavées, et il est bon d'ajouter un peu de soude à la première eau de lavage : la soie se trouve mieux réservée. Après le lavage on diazote, lave et passe dans un bain à 2 % de diamine. Le bain d'azotage peut être conservé un mois : il suffit, à chaque nouvelle opération, d'ajouter 2 % de nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès. Cet excès d'acide a pour but de mieux fixer encore le noir diamine BH, car le bain reste clair et ne se colore pas en bleu. Pendant l'opération du diazotage il faut éviter que la marchandise ne soit exposée directement aux rayons du soleil, qui empêchent le développement du noir.

Après le passage en développeur, les pièces sont lavées et, pour l'article blanc noir, savonnées, au bouillant si la marchandise est de qualité ordinaire, et seulement à 75°, si elle est de qualité supérieure. Pour l'or et noir, le bleu et noir, le vert et noir, etc., on peut se dispenser de savonner, car ces nuances viennent suffisamment pures sans savonnage.

Le rouge obtenu sur soie avec la rhodamine G et l'orangé II est préférable à celui qu'on obtient avec l'érythrosine et l'orangé II, car il supporte mieux les opérations de l'apprêt. Le cylindrage à chaud agit beaucoup moins sur la rhodamine que sur l'érythrosine, la cyanosine, la phloxine et l'éosine. Enfin le rouge à la rhodamine n'est pas influencé par la lumière artificielle (gaz ou électricité). Le noir sur coton paraît un peu plus rouge, il est vrai, mais un passage en jaune de quinoléine, sur bain d'acide

acétique froid, le rend plus verdâtre. La teinture de la soie en or, vert, bleu, etc., se fait comme dans l'ancien procédé, où la soie est teinte en premier.

Si l'on désire un noir extra-plein pour le coton, on répète une seconde fois l'opération qui lui donne naissance, avant de teindre la soie. A cet effet on remet la marchandise dans le vieux bain de noir diamine, on y laisse 1 heure, lave à fond, diazote, etc., comme la première fois. Cette double opération n'agit en rien sur la nuance de la soie, qui reste aussi propre.

Récemment, on a fait des essais pour obtenir des effets changeants multicolores, au moyen de la nouvelle machine à iriser de Cadgène *R. G. M. C.*, 1903, p. 218). Il faut, pour cela, avoir des pièces tissées avec chaîne de soie blanche, et trame de coton noir, ou bien des pièces mi-soie teintes en blanc noir, comme on l'a indiqué plus haut. On ne peut, dans ce cas, employer le noir au campêche, car avant de passer à la machine de Cadgène, les pièces doivent être bien acidées, pour que les couleurs pulvérisées se fondent bien l'une dans l'autre.

En résumé, avec le noir diamine BH on obtient sur mi-soie, en une journée, des effets de soie à nuances changeantes sur coton noir. Les pièces sont toujours égales, tandis qu'avec le noir campêche il n'est pas rare d'avoir des taches claires qui proviennent du passage en rouille, quand celui-ci n'est pas donné bien également ou que les cuves, les traquets, etc., ne sont pas absolument exempts de traces d'acides. Les pièces teintes en noir diamine BH peuvent être avivées fortement, de sorte qu'après l'apprêt elles conservent le craquant de la soie. Enfin ce noir revient à meilleur compte que le noir campêche.

II. *Soie et coton en nuances variées.* — Il existe deux méthodes différentes pour produire ce genre d'effets changeants sur mi-soie.

La méthode directe ou nouvelle consiste à teindre en même temps la soie et le coton en un bain, rendu alcalin par la soude et le savon : les couleurs substantives permettent d'arriver à ce résultat. Le principe de la méthode indirecte ou ancienne consiste à teindre d'abord la soie dans une nuance déterminée. Les pièces sont ensuite plongées une nuit en bain de tannin, retirées le matin, lavées et passées en émétique, lavées et soumises à la teinture, où le coton prend la nuance désirée.

Quand on teint d'abord la soie en colorants basiques ou acides, le coton se teint légèrement et il arrive souvent, si l'on demande par exemple soie colorée et coton blanc, soie colorée et coton ponceau ou vert vif, qu'il soit nécessaire de purifier le coton, sans modifier sensiblement la nuance de la soie. Quelques couleurs acides, comme le vert acide, partent déjà dans un bain léger et froid de soude ; d'autres, comme la roccelline, le bleu alcalin, le vert malachite, le violet méthyle, etc., doivent être enlevées par une solution alcaline faible de chlorure de chaux. Il s'agit de ne pas altérer la couleur, non plus que la fibre de la soie. Pour cela la liqueur décolorante renfermera 150 gr. au maximum de chlorure de chaux pour 1000 lit. d'eau et 5 k. de cristaux de soude. Le chlorure de chaux est empâté et broyé finement avec un peu d'eau, additionné d'eau chaude et filtré dans la cuve, où l'on a mis au préalable la dissolution de soude. Souvent on ajoute encore du savon de Marseille, qui protège la fibre de la soie. Les pièces sont manœuvrées 1 heure dans le bain froid : le coton devient peu à peu de plus en plus blanc, tandis que la nuance de la soie se modifie à peine. Les couleurs acides adhèrent mal au coton et s'enlèvent généralement plus facilement que les couleurs basiques. Pour que le coton devienne tout à fait blanc, il est souvent nécessaire de blanchir 2 et 3 fois : le bain de blanchiment est renouvelé chaque fois. Les pièces sont alors bien lavées, acidées à froid, engallées une nuit et traitées pour le reste comme il a été indiqué plus haut. Dans le cas de la soie colorée et du coton blanc, l'engallage est naturellement supprimé.

Les combinaisons de nuances le plus demandées sont les suivantes :

Soie.	*Coton.*
Vert	Rouge cardinal.
Bleu gendarme	—
Bleu	—
Noir	—
Bleu	Orange.
Ponceau	Vert.
Ponceau	Bleu.
Jaune	Rouge Solférino.
Jaune	Violet.
Vert	Violet.
Jaune	Lila.
Rose	Nil.
Violet	Orange.
Violet	Vert.

Le vert sur soie se fait avec le vert acide et le jaune de quinoléine ou avec le vert malachite et le curcuma ; le bleu, avec le bleu alcalin ; le bleu gendarme, avec le bleu alcalin, avec retéinture en bain faiblement acide de vert acide ou de vert malachite ; le jaune, avec le jaune de quinoléine seul, ou en mélange avec la citronine, l'orangé II, etc. ; le rouge, avec l'érythrosine et l'orangé II sur bain d'acide acétique, ou avec la rhodamine G et l'orangé II sur bain d'acide chlorhydrique ou sulfurique faible ; le noir, avec un fond de bleu alcalin foncé, suivi d'un remontage avec du violet acide, du vert acide, du jaune de quinoléine et de l'orangé II ; le violet, d'après la nuance à obtenir, avec du violet méthyle bleuâtre ou rougeâtre, ou avec les violets acides RR et 7B, en présence d'acétate de sodium.

Après l'engallage, on peut teindre le coton simplement avec des colorants basiques ; la teinture se fait à froid, en bain faiblement acétique, pour modifier le moins possible la nuance de la soie. Le rouge cardinal s'obtient avec la safranine, la fuchsine diamant, et se nuance avec la phosphine ; le bleu, avec le bleu méthylène ; le ponceau, avec la rhodamine 6G et la phosphine 6G, ou avec la rhodamine 8G et du jaune ; le vert, avec le vert malachite, qu'on nuance avec la phosphine, ou avec la phosphine 6G. L'auramine ne se recommande pas dans ce but, car, même sur bain froid, elle teint fortement la soie. L'orange sur coton se produit avec la phosphine et le violet méthyle.

Les colorants dont on dispose actuellement permettent de réaliser, d'après l'ancienne méthode indirecte, presque tous les effets désirés, tandis que la nouvelle méthode est limitée, parce que dans la série des colorants substantifs un beau rouge, ainsi que le bleu et le vert, font défaut, qui teignent la soie sur bain fortement alcalin. On obtient pour-

tant de beaux effets changeants dans les tons clairs et moyens :

Soie.	*Coton.*
Rose	Nil.
Bleu ciel	Orange.
Jaune	Rose.
Jaune	Lila.
Rose	Paille.
Lila	Paille.
Bleu ciel	Paille.
Rose	Bleu ciel.

Les colorants substantifs les plus convenables sont : jaune direct, orangé mikado, jaune d'or diamine, purpurine brillante R, bleu pur diamine, benzoazurine, bleu Chicago, violet diamine, etc.

La teinture se fait en bain très chaud de soude et de savon, qui renferme les colorants substantifs pour la teinture du coton, et des colorants qui tirent bien sur soie en bain de savon alcalin, tels que le bleu alcalin, la roccelline, la rhodamine B ou G, le jaune de quinoléine, la citronine, le vert malachite, le violet méthyle, etc

Ce procédé en un seul bain convient pour les tons clairs et moyens. Pour obtenir des nuances foncées, on teindra d'abord la soie, comme dans l'ancien procédé et ensuite le coton sur un autre bain alcalin, ou inversement. Le bain pour le coton ne doit pas dépasser 60°, pour que la nuance de la soie ne soit pas trop modifiée et il faut tout spécialement faire attention à ce que les couleurs employées résistent à un bain de soude et de savon, chauffé à 60° : on prendra le bleu alcalin, la roccelline, le vert malachite, la citronine et le violet méthyle. Le ton de la soie s'affaiblit naturellement dans le bain de savon chaud : il faut donc teindre la soie plus foncée que la nuance demandée.

Grâce à la machine de Cadgène on peut produire sur mi-soie des effets changeants d'une variété infinie. On peut imprimer d'abord des dessins à une ou plusieurs couleurs, et iriser ensuite, ou faire cette opération sur des pièces dont la soie est blanche et le coton teint, obtenues soit par tissage, soit par teinture.

R.

INDIGO ARTIFICIEL Progrès réalisés dans l'emploi de l', par M. **W. ZANKER** (*Färber Zeitung*, 1903, p. 369 et 384).

Jusqu'à ces derniers temps, la Badische Anilin und Soda Fabrik faisait seule de l'indigo artificiel. Actuellement il faut citer avec elle les Farbwerke M. L. B. de Höchst et R. Geigy et Cie, de Bâle. D'autres fabriques ont aussi produit de l'indigo artificiel, mais en quantités insignifiantes.

Pour la teinture du coton les principaux concurrents de l'indigo étaient naguère le bleu nouveau, le bleu paraphénylène, l'indoine, etc. Ils n'avaient pas réussi à se substituer à lui, comme cela est arrivé avec les bleus au soufre. Certains de ceux-ci, le bleu immédiat, le bleu d'indigo katiguène, etc., montrent, avec un mode de teinture des plus simples, une solidité remarquable, et l'on ne saurait affirmer que celle de l'indigo la surpasse. Par contre, on sait qu'au point de vue de la solidité au frottement, il est bien inférieur à ces colorants, et tous les procédés employés pour remédier à ce défaut (traitement par l'acétate d'alumine, la gélatine, la dextrine, le sucre de raisin, etc.) n'ont donné que des résultats médiocres.

Les prix très bas de l'indigo naturel dans ces derniers temps l'ont fait substituer à d'autre matières colorates. La raison de la préférence donnée à l'indigo pour le tissage en couleurs tient à la propriété qu'il a de ne pas changer de nuance sous l'action d'un lavage énergique, mais de devenir simplement plus pâle. Aucun des bleus connus jusqu'à présent, et dits solides au lavage, ne possède cette qualité. Au bout de la troisième ou quatrième lessive, leur nuance est fortement modifiée et tourne au gris terne. Les teintures en indigo, dans les mêmes conditions, deviennent, il est vrai, bien plus pâles, mais jamais ternes : au contraire, le bleu est plus pur et plus vif qu'auparavant.

Le bleu d'alizarine n'est plus un concurrent sérieux de l'indigo pour la teinture du coton. Mais il n'en est pas de même pour les teintures solides sur laine, bien que, dans ces derniers temps, de nouveaux colorants d'un bleu plus pur aient fait leur apparition. Le bleu d'alizarine pur, le bleu saphirol, etc., s'emploient volontiers et ne laissent rien à désirer, quand il s'agit d'obtenir des tons bien pleins. Ces couleurs sont aussi très employées pour les tons mode solides. Pour les bleus très pâles, ainsi que comme fond pour tons mode solides, les couleurs d'alizarine sont très peu employées. Le fait bien connu que les nuances claires d'indigo cuvé sont plus solides que les nuances correspondantes en couleurs d'alizarine, a déterminé les teinturiers sur laine à s'adresser presque exclusivement à l'indigo.

Les nuances claires, bien égales, s'obtiennent surtout avec la cuve à l'hydrosulfite, qui s'emploie beaucoup aujourd'hui pour ce but spécial. En général, cette cuve présente de grands avantages, mais d'autre part elle nécessite des soins extrêmes pour donner de bons résultats : avec quelque habitude, on ne rencontre plus de grosses difficultés dans son emploi. Les couleurs sont vives, et sur la laine en bourre on n'a pas, comme autrefois, à craindre que les extrémités des brins de laines soient plus clairs. Du reste, le procédé de teinture à l'hydrosulfite s'est amélioré; autrefois les conditions, dans lesquelles on opérait donnaient une cuve beaucoup trop alcaline, où la laine s'attaquait facilement et devenait cassante. Actuellement on teint en cuve faiblement ammoniacale, dont le pouvoir réducteur est plus faible : l'indigo n'est pas réduit dans la cuve elle-même, mais y est introduit à l'état d'indigo blanc. L'indigo synthétique se recommande particulièrement dans ce cas. Les teintures deviennent, et à coup sûr, conformes et bien égales, et sont aussi solides que celles que donnent les cuves usitées pour l'indigo naturel. La cuve à l'hydrosulfite est surtout bonne pour la teinture en pièces, soit de laine, soit de coton. L'indigo raffiné, qu'on employait à cet usage autrefois, ne peut plus lutter à cause de son prix élevé.

L'indigo artificiel se prête moins à la teinture en cuves à chaud, où on l'emploie pour obtenir des teintes foncées et intenses. Pourtant de nouvelles sortes d'indigo artificiel ont permis de résoudre la question : la nouvelle marque G des Farwerke de Hochst, par exemple, est bien préférable à l'ancienne marque M. L. B. pour cet usage. De même que la durée et le mode de broyage de l'indigo naturel a une influence sur la teinture en cuves à chaud, de même le procédé de fabrication des indigos artificiels n'est pas indifférent à ce point de vue.

On admettait que la manière un peu différente de se comporter dans les cuves à chaud de l'indigo

naturel et de l'indigo artificiel tenait à l'absence dans ce dernier de certains produits se trouvant dans le premier. Mais on a constaté récemment que les diverses sortes d'indigo artificiel se comportent aussi différemment. Il semble que ces différences proviennent d'un état physique différent. La facilité à la réduire dépendrait de la grosseur des particules microscopiques de l'indigo : la grosseur et la forme de celles-ci dépend du broyage ou du procédé de fabrication. Le produit artificiel doit se rapprocher des sortes d'indigo naturel employées jusqu'à présent pour ce genre de cuves, et doit être ni trop fin, ni trop gros. Dans ce dernier cas, le broyage ne semble pas amener au résultat désiré.

Le ton plus ou moins rougeâtre des bleus cuvés est souvent plus ou moins lié à la forme physique que prend l'indigo sur ou dans la fibre, surtout à la forme cristalline. Il est un fait certain, c'est qu'on obtient des teintes plus rougeâtres ou plus bleuâtres avec les mêmes sortes d'indigo artificiel, presque chimiquement pur, d'après l'état de la cuve de teinture. Mais on n'est pas fixé sur les différentes formes cristallines de l'indigo, et l'on ignore si les changements de nuances, dues par exemple au carbonisage ou à l'apprêt, répondent à un changement dans l'état cristallin. Presque toutes les teintures solides, traitées ainsi par des agents acides ou alcalins, subissent de légères modifications de nuances. Pour l'indigo, l'alcalinité de la cuve elle-même a une influence : plus elle est alcaline, et plus la nuance est rougeâtre.

En ce qui concerne l'influence des impuretés de l'indigo naturel, telles que le rouge d'indigo, le brun d'indigo sur la nuance finale, les avis sont très partagés. Il faut tenir compte des observations des praticiens, ainsi que des essais faits au laboratoire en petit, et il est difficile de les faire concorder.

On sait depuis longtemps, que pour obtenir une teinture d'un ton déterminé, il faut employer une plus grande quantité d'un colorant pur que d'un produit moins pur. Par exemple, avec le bleu méthylène pur ou le bleu pur, il faudra employer plus de colorant, pour obtenir une nuance corsée que si l'on ajoute à la teinture un peu de violet méthyle. Pour les teinturiers en indigo, il y aura avantage à produire les teintes moyennes et foncées avec les sortes d'indigo ordinaires, plutôt qu'avec l'indigo raffiné ou l'indigo artificiel. Mais aucun praticien ne croira que les impuretés de l'indigo naturel favorisent la beauté et la solidité de la nuance et qu'elles soient un élément nécessaire à la teinture en cuve, comme par exemple le sulfate de soude pour la teinture avec les colorants directs.

D'autre part, il est intéressant pour le praticien de savoir que le rouge d'indigo se transforme en partie dans la cuve en bleu [1], de sorte que des sortes d'indigo rougeâtres très différentes donnent la même nuance. C'est plutôt le brun, que le rouge d'indigo, qui ternit les nuances.

L'influence de certains traitements et de l'apprêt se fait moins sentir dans les tons clairs que dans les tons foncés pour l'indigo. La marchandise non vaporisée et séchée à aussi basse température que possible garde sa nuance verdâtre, tandis qu'un vaporisage ou un séchage très chaud la rendent rougeâtre.

Les draps teints en bleu d'indigo doivent être nettoyés aussi rapidement que possible après la teinture, et il ne faut pas, comme cela arrive, les laisser abandonnés vingt-quatre heures. Il se produit rapidement, dans les draps fraichement cuvés, un phénomène de putréfaction, qui entraine la destruction simultanée de la fibre de la laine et de la matière colorante. Il se forme sur la pièce de petites taches claires et à ces endroits le tissu est affaibli. On a attribué ce défaut uniquement à l'indigo naturel : c'est une erreur, et l'indigo artificiel n'en est pas exempt ; la véritable cause doit être rapportée à ce que la marchandise n'a pas été nettoyée en temps voulu.

Un reproche immérité, qui a été fait souvent à l'indigo artificiel, c'est que la marchandise teinte avec lui ne présente que peu ou pas du tout l'odeur caractéristique des bleus cuvés. La marchandise cuvée, surtout celle qui a été teinte en cuve de fermentation, se distingue de celle qui a été teinte d'une autre façon ou avec d'autres colorants, par cette odeur spéciale, que l'on est arrivé à considérer comme une marque distinctive de la bonté et de la solidité d'une teinture. Cette opinion est complètement erronée : les parties qui sentent le plus fort sont toujours les moins bonnes, celles dont la couleur se détache le plus facilement et où la nuance est la moins belle. La cause de cette odeur ne réside pas dans l'indigo et ne provient pas de l'emploi de l'indigo naturel, mais bien de la mauvaise conduite des cuves, et de la transformation de matières organiques, souvent de l'indigo lui-même. A l'heure actuelle, les procédés de teinture plus rationnels et plus sûrs employés avec l'indigo artificiel rendent ce phénomène d'hyperréduction beaucoup plus rare, et les corps susceptibles de le manifester semblent se produire moins facilement avec l'indigo artificiel qu'avec l'indigo naturel. Du reste, les fabriques d'indigo fournissent un extrait colorant, qu'il suffit de pulvériser sur les pièces teintes et séchées pour leur donner l'odeur voulue et satisfaire ainsi le préjugé de la clientèle.

Les Farbwerke de Höchst, outre le véritable indigo synthétique, ont mis en vente deux dérivés bromés, les indigos R et 2R, qui se distinguent par la beauté et vivacité de leurs nuances, d'un bleu à reflet rougeâtre, avec une solidité égale à celle de l'indigo lui-même. Malheureusement, ces dérivés bromés ne se réduisent que difficilement : en cuve zinc et chaux, ou en cuve au sulfate de fer, la réduction est presque nulle. Il faut avoir recours à la cuve à l'hydrosulfite de soude ; encore les résultats ne sont-ils pas bien certains.

L'indigo artificiel est une matière première excellente pour la préparation du carmin d'indigo. La consommation de ce produit a considérablement diminué : pour la teinture de soie, et la teinture de la laine, il conserve néanmoins son importance, à cause de sa faculté de bien égaliser. L'indigo artificiel des Farbwerke de Hochst, présente l'inconvénient de donner un carmin, qui souvent présente une mauvaise odeur : celle-ci persiste dans la marchandise teinte, L'indigo de la Badische Anilin und Soda Fabrik n'aurait pas ce défaut, imputable au procédé de fabrication des Farbwerke.

a.

1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 227. M. Prud'homme a constaté dans les bleus cuvés foncés l'existence d'un colorant bleu, soluble en rose dans la soude, et teignant directement le coton, et a émis l'idée que ce colorant est un produit de réduction, formé dans la cuve même, d'un des corps qui accompagnent l'indigo artificiel. (Réd.)

MERCERISAGE

MERCERISAGE Influence du sur l'oxycellulose, par M. P. DE MICHELI (*Zeits. Farben und Textil-Chemie*, 1903, p. 437).

L'auteur a observé que le coton, mercerisé après le blanchiment, présente des différences avec le coton écru, simplement débouilli avant le mercerisage. Le coton blanchi devient, par le mercerisage, dur et raide [1]. Des lavages répétés à l'eau chaude font quelque peu disparaître cette dureté et cette raideur, qui reparaissent au séchage. M. de Micheli attribue ce phénomène à la transformation superficielle de la fibre du coton en oxycellulose, quand on la blanchit au moyen du chlorure de chaux. Pour confirmer cette hypothèse, les essais suivants furent institués :

1° Un échantillon de coton fut débouilli, puis traité par une solution de chlorure de chaux à 3 ½° B., bien lavé et mercerisé.

2° Un échantillon fut blanchi avec une solution de chlorure de chaux à 2° B., laissé toute une nuit dans une atmosphère d'acide carbonique, puis bien lavé et mercerisé.

Le premier était dur et raide, mais de loin pas aussi raide que le second, pour lequel la formation d'oxycellulose avait été favorisée. En outre le premier échantillon était plus brillant que le second, mais aucun des deux ne possédait le brillant qu'on obtient en mercerisant le coton à la manière ordinaire.

3° Des filés de coton, préalablement blanchis avec une solution de chlorure de chaux à 2° B., furent traités avec une solution de chlorure de zinc à 18° B., faiblement acidulé à l'acide sulfurique. Les filés ayant été introduits à froid, la solution fut portée peu à peu à 50°. On les y laissa jusqu'à refroidissement complet du bain, les sortit et les suspendit à l'air toute une nuit, puis on les lava bien et les mercerisa.

Le fil était deux fois plus raide que le fil simplement traité au chlore, mais le brillant était parfait.

4° Des filés déjà mercerisés et blanchis furent traités par la solution de chlorure de zinc, puis mercerisés à nouveau. Ils devinrent durs, raides, ayant conservé le brillant acquis au premier mercerisage, avec l'aspect des fils légèrement apprêtés. Il était donc intéressant de rechercher si du coton, affaibli par un chlorage et un acidage énergique, pouvait être amélioré au point de vue de la résistance à la rupture.

Des filés, préalablement mercerisés et blanchis avec une solution de chlorure de chaux, à 4° B., jusqu'à affaiblissement notable, furent traités au chlorure de zinc, comme précédemment, puis mercerisés à nouveau. Les fils n'étaient pas aussi raides que dans les autres essais, avaient durci et acquis de la solidité. Ils n'avaient été que légèrement tendus, à cause de leur affaiblissement et il s'en suivit un retrait de 2 centimètres, qui n'aurait pas d'importance s'il s'agissait de sauver une partie de marchandise. Quand le coton a été affaibli par un fort traitement acide, il est avantageux de ne pas ajouter d'acide sulfurique à la solution de zinc.

Les conditions dans lesquelles ont été faits ces essais ne semblent pas très rationnelles et les conclusions qu'en tire l'auteur sont loin d'être nettes. Le chlorure de zinc, qu'il emploie, doit agir comme agent de mercerisage. Il n'y a rien d'étonnant à ce que les alternatives de chlorage et de mercerisage augmentent la proportion d'oxycellulose formée, car Prudhomme a montré (Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1891, p. 507) *que le coton mercerisé se transforme beaucoup plus facilement en oxycellulose, que le coton non mercerisé. Le seul fait à retenir, s'il est vrai, serait le gain en solidité de fils de coton affaiblis par un chlorage, quand on les traite après par le chlorure de zinc. Mais il serait nécessaire de l'établir sérieusement par des mesures dynamométriques rigoureuses.*

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Préparation de la benzaminosemicarbazide (*Lumière, Auguste et Louis*) (B. F. 322462, 26 juin 1902-5 juin 1903).

Procédé pour séparer les phénols contenus dans le goudron minéral de ses éléments constitutifs au moyen de la chaux (*Société Lalenbury*) (B. F. 335525, 8 août-23 déc. 1903).

Le sel neutre de chaux se dissocie déjà à 70° C. en sel acide insoluble et en phénol, d'où impossibilité de séparer le phénol par ébullition avec de la chaux. En traitant les huiles phénoliques, par un lait de chaux en excès, filtrant au besoin et chauffant dans le vide, sans dépasser 60° C., les huiles neutres, triméthylbenzène, durol, naphtalène, distillent, et il reste une lessive du sel de chaux formé.

[1] Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 214, l'article *Blanchiment et mercerisage*.

Nouveaux acides nitro-anthraquinones sulfoniques (*F. Bayer*) (B. F. 334576, 11 août-24 déc. 1903).

L'anthraquinone α-sulfoné, par nitration, donne des nitro-anthraquinones 1.5 et 1.8. On les sépare par leur différence de solubilité. 100 k. anthraquinone α-sulfonate de K : 750 k. SO^4H^2 à 66° B. et 50 k. nitrique à 45° B. La masse s'échauffe : on porte à 80-90° C. l'acide 1.5 se sépare. On laisse 6 à 8 h., puis on filtre. La solution filtrée, additionnée d'eau, laisse déposer par refroidissement l'acide 1.8.

Épuration de l'anthracène brut (*Schelvien*) (B. F. 335513, 3 sept. 1903-8 janv. 1904).

L'anthracène brut est fondu, puis refroidi à 50° C., et sépare des produits restes liquides.

Amélioration dans la fabrication de bases aromatiques (*The Clayton Aniline Cy*) (B. F. 335204, 10 août 1903-1er juin 1904).

Action de l'ammoniaque à 22 % (36 p.) sur le *p*.-nitrochlorobenzène (16 p.) à 170° C. pendant 30 h. La *p*.-nitraniline se forme en quantité théorique.

Purification du xanthate de cellulose en vue de la préparation de la viscose (*Société Française La Viscose*) (B. F. 334636, 14 août-28 déc. 1903).

La viscose brute est coagulée par la chaleur ; la masse est divisée et lavée avec une solution saline, pour enlever les sous-produits. Le xanthate purifié est redissous dans la soude et sert à de nouvelles applications.

Production d'anhydrides et de chlorures d'acides carboxylés (*Badische*) (B. F. 328120, 27 oct. 1902-30 déc. 1903).

Au lieu de la chlorhydrine sulfurique, on fait agir ses sels sur les sels des acides organiques : on obtient des anhydrides de ces acides ou leurs chlorures. 150 k. chlorhydrine sulfate de sodium, 170 k. acétate sodique anhydre sont chauffés à 70° C. Une partie de l'anhydride distille, on termine à 200-250° C. Avec 180 k. du premier sel et 80 k. du second, c'est le chlorure d'acétyle qui se forme.

Fabrication d'un alcool $C^{10}H^{18}O$ ayant le parfum de roses et de parfums synthétiques de fleurs avec cet alcool (*Heine*) (B. F. 329529, 19 fév.-1er août 1903).

Fabrication des parfums de fleurs avec certains éthers (*F. Bitt et Cie*) (B. F. 327467, 18 déc. 1902-24 juin 1903).

Obtention d'une substance odorante nouvelle (*Fabrique de Laire*) (B. F. 328146, 19 nov. 1902-20 janv. 1904).

Fabrication de l'amidon soluble (*W. Wotherspoon*) (B. F. 334154, 27 juill.-14 déc. 1903).

L'amidon, séché à 80-100° C., est introduit dans un convertisseur rotatif à enveloppe de vapeur, et on y ajoute la moitié ou le tiers de son poids d'acétique glacial. On remue et chauffe ensuite pendant 1 à 2 heures, et ensuite on distille l'acide. L'amidon restant est lavé à l'eau froide.

Préparation des nouveaux dérivés benzyliques (*Cie Parisienne*) (B. F. 328170, 9 déc. 1902-8 févr. 1904).

On traite, par le chlore, une solution aqueuse de benzylsulfonate alcalin ; il se forme du dichlorbenzylsulfonique en chlorant une journée au bain-marie.

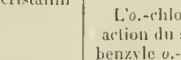
En opérant à froid, il se forme un mélange d'*o.*- et de *p.*-chlorbenzylsulfonique.

Procédé pour préparer des composés solubles dans l'eau avec des dioxybenzène, de la formaldéhyde et de l'ammoniaque et produits qui en dérivent (*Société Moller et Limsert*) (B. F. 335725, 3 oct. 1903-10 févr. 1904).

A une solution fraîchement formée de formaldéhyde ammoniaque (mélange des solutions aqueuses de formaldéhyde et d'ammoniaque), on ajoute une solution aqueuse d'un dioxybenzène (résorcine, hydroquinone) ; il se forme un composé cristallin soluble dans l'eau chaude.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants** (*Bayer*) (B. F. 334150, 25 juill. 11 déc. 1903).

L'acétyl triaminobenzène : H^2N  $NH.COCH^3$ (NH^2)

se prépare en réduisant à chaud, par la tournure de fer (60 k.) et l'acétique à 30 % (15 lit. et 200 à 300 lit. d'eau), la dinitroacétanilide (22 k. 5). Après ébullition, on rend alcalin par le carbonate de soude, filtre et lave à l'eau chaude. La liqueur filtrée concentrée dépose l'acétyltriaminobenzène.

Les colorants :

Acétyl-*p.*-phénylènediamine + 1 mol. γ-aminonaphtol-sulfo + (après élimination du groupe acétyl) 2 mol. acétylamino **2.4** diaminobenzène ou 1 mol. de ce corps et une autre d'une *m.*-diamine, sont des noirs.

Les colorants :

Benzidine + 1 mol. γ-aminonaphtol-sulfo + acétylamino **2.4.** diaminobenzène *m.* toluylènediamine ou α-naphtylamine, sont aussi des noirs violets.

Fabrication des matières colorantes à mordant (*Oehler*) (B. F. 334702, 18 août-30 déc. 1903).

Les colorants amino-azoïques provenant des aminonaphtol-sulfo **2.5.7** et disulfo **2.5.3.7**, combinés aux diazo, des nitro ou chloro-*o.*-aminophénol engendrent des colorants à mordants. Ceux-ci teignent la laine en nuances allant du rouge ou noir violet, et passant au brun noir, noir rouge, bleu noir et noir foncé par un chromatage ultérieur.

Ex. : Aminonaphtol **2.5.7.** + diazonaphtalène-disulfo **2.3.6** + picramique = un violet rouge teignant la laine chromée en bleu noir résistant au foulon.

Fabrication d'un colorant azoïque violet (*Cie Parisienne*) (B. F. 328137, 6 nov. 1902-20 janv. 1904).

Pour introduire, dans les colorants azoïques, le groupe $HOO.C-N=C.OOH$, qui produit les nuances noires, le choix des-*o.*-aminonaphtolsulfo pouvant être diazoté est limité. On peut arriver au même résultat avec les β-naphtylaminesulfonique, qui, par diazotation, perdent facilement leur groupe sulfo en donnant des naphtalènes diazo-oxydes se comportant comme un diazo.

La **2.** naphtylamine **1.5.7** trisulfo traitée ainsi fournit le **1.2** naphtalène diazo-oxyde disulfo, lequel se copule au β-naphtol pour former un colorant teignant la laine en rouge violet, devenant noir bleu par chromatage.

Préparation d'une matière colorante azoïque rouge (*Cie Parisienne*) (B. F. 328131, 4 nov. 1902-20 janv. 1904).

Copulation de l'*o.*-chlor-*m.*-toluidine *p.*-sulfo avec le β-naphtol et application de la couleur foncée à la préparation des laques.

Fabrication de nouveaux dérivés de la série du benzène et leur transformation en une matière colorante rouge (*Cie Parisienne*) (B. F. 328130, 3 nov. 1902-20 janv. 1904).

L'*o.*-chlorbenzyl sulfonate de soude (23 p. 8) action du sulfite neutre de soude sur le chlorure de benzyle *o.*-chloré, nitré à 10° C. avec 23 p. 5 d'un mélange de 17 p. 2 SO^4H^2 monohydraté et 6 p. 3 NO^3H à 100 % en présence de 230 p. sulfurique monohydraté, donne un nitrochlorbenzylsulfo dont 28 p. sel de soude chauffées 12 h., à 150° C., avec 280 p. d'ammoniaque échangent Cl contre NH^2. La nouvelle base diazotée se combine avec le β-naphtol pour fournir une couleur appropriée à la fabrication des laques.

Préparation de laques rouge bleu et solides à l'air [*Cie Parisienne*] (B. F. 328128, 31 oct. 1902-20 janv. 1904).

Le colorant azoïque : *o.*-aminobenzoïque + sel R. forment des laques aussi éclatantes que l'éosine et plus solides à la lumière.

La laque se prépare en délayant 10 k. sulfate de baryte dans 200 lit. d'eau et additionnant de 2 k. colorant ci-dessus dissous dans 200 lit. d'eau. On y ajoute en remuant 2 k. chlorure de baryum dans 40 lit. d'eau, on remue jusqu'à complète précipitation, laisse déposer, décante et fait la laque comme à l'ordinaire.

ACRIDINES. — **Production de colorants jaune orange basiques** [*Ind. Chin.*] (add. du 20 mars 1902 au B. F. 241916).

Transformation des jaunes d'acridine et benzoflavine en produits plus solubles et plus rougeâtres, par l'acétaldéhyde en présence d'acide.

Ex. : 100 k. jaune d'acridine (base), 1 000 litres d'eau, 90 k. HCl à 30 %, 36 k. acétaldéhyde à 30 % sont chauffés à 80-90° C. Le jaune se dissout peu à peu. Quand tout a disparu, on laisse refroidir, filtre et précipite par le sel et le chlorure de zinc.

La solution aqueuse est orange avec fluorescence vert jaune ; elle teint le coton et le cuir en nuance orange.

Add. du 21 mars 1902.

Les colorants résultant de 1 mol. aldéhyde et 1 mol. diamine, chauffés avec des acides produisent de l'ammoniaque et se transforment en colorants analogues à ceux du brevet principal et différents du jaune d'acridine.

Ex. : 25 *m.*-toluylènediamine, 800 lit. d'eau, 15 k. aldéhyde formique à 40 % sont remués à 30° C. Après quelques heures, on ajoute 20 k. sel marin et chauffe à 60-70° C. Le précipité du produit méthylèné est recueilli puis dissous dans : 120 litres d'eau et 30 k. sulfurique concentré, et le tout est chauffé, 5 h., à 150° C. Après refroidissement, on dissout dans 800 litres d'eau, et on précipite le colorant par le sel.

La solution aqueuse du colorant se dissout en brun dans l'eau et teint en brun orangé.

PHTALÉINES. — **Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant des rhodamines tétraacéoylées** [*Cie Parisienne*] (B. F. 328139, 12 nov. 1903-20 janv. 1904).

Au lieu de traiter par les alcools à 220-240° C., la rhodamine, d'après le D. P. 65195, on la chauffe au bain-marie par une solution alcoolique de soude à 1,5-2 %.

Ex. : 10 k. chlorhydrate rhodamine tétraéthylée, 150 litres d'eau, 50 litres alcool à 95 %, 10 k. soude caustique à 40° B. sont chauffés 1 h. à 90° C. au bain-marie. On acidule par le chlorhydrique, distille l'alcool et précipite par le sel. La nuance de la couleur est beaucoup plus jaune, et son pouvoir colorant est augmenté.

INDIGO. — **Production d'indoxyle et de ses dérivés** [*Badische*] (B. F. 328148, 21 nov. 1902-20 janv. 1904).

On fond les sels du phénylglycocolle avec de la potasse caustique exempte d'eau, seule ou mélangée à de la soude.

Production d'indoxyle et de ses dérivés [*Badische*] (add. 1322 du 8 déc. 1902-1er févr. 1904 au B. F. 328148).

Emploi d'une plus forte quantité de chaux.

Ex. : On fait fondre avec 260° C. :

1° 210 p. potasse caustique à 9 % d'eau
150 p. soude caustique sèche.
100 p. chaux vive.

et introduit :

50 p. phénylglycine potassique.

Add. 1323 du 8 déc. 1902-1er févr. 1904.

En augmentant la baryte on améliore les rendements. Ex. : on chauffe à 230° C. :

150 p. soude caustique sèche.
210 p. potasse caustique renfermant 11,2 % d'eau.
525 p. oxyde de baryum.

et incorpore :

110 p. phénylglycine potassique.

et chauffe, 1 h., à 260-265° C.

Procédé pour la préparation des indigos dérivés du benzène et du naphtalène et produits intermédiaires *C. et H. Dreyfus* (add. 2253 du 25 août 1903-8 févr. 1904 au B. F. 326168).

Remplacement du sulfure d'ammonium par l'hydrosulfure de potassium et, pour la préparation des thioamides, diminution de la quantité de sulfurique, élévation de la température d'introduction dans cet acide des thioamides, diminution de la concentration du sulfurique.

I. Thioamides. En vase clos, on chauffe en agitant 10 p. α-hydrocyancarbodinaphtylimide, 4 p. soufre et 15 p. solution renfermant 23 % hydrosulfure de sodium. Le thioamide formé fond à 165° C.

Traité à 90-105° C. par 35 p. sulfurique concentré, il se transforme en naphtylisatine.

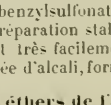
La transformation en indigo a lieu par chauffage en vase clos avec de l'hydrosulfure de potassium. On termine par ébullition à l'air.

Fabrication de préparations solubles dans l'eau de l'*o.*-nitrophényl-β-lacto-méthylcétone et de ses homologues [*Cie Parisienne*] (B. F. 327973, 26 mai 1902-7 juil. 1903).

Les solutions aqueuses des benzyl-aniline sulfonates alcalins dissolvent facilement l'*o.*-nitrophényl β-lacto-méthylcétone. En mélangeant les sels de ses corps : 1 mol. benzylsulfonate pour 2 mol. de cétone, on a une préparation stable et soluble dans l'eau déjà à froid et très facilement à chaud. Cette solution, additionnée d'alcali, forme de l'indigo.

Fabrication des éthers de l'acide méthylanthranilique [*Cie Parisienne*] (B. F. 321121, 14 mai-30 déc. 1902).

Le formylméthylanthranilique :



éthérifié par un alcool et un acide inorganique, élimine le groupe formyle et donne les éthers du méthylanthranilique.

Fabrication de l'indoxyle et de ses homologues [*Cie Parisienne*] (add. 2144, du 24 août 1903-14 juin 1904 au B. F. 317121).

Emploi des hydrures des métaux alcalins dans la formation de la phénylglycine.

Ex. :

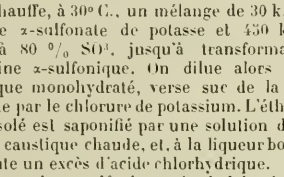
25 p. soude caustique.
45 p. potasse.
10 p. hydrure de sodium.
10 p. phénylglycine (sel de K.).

sont fondus comme dans le brevet principal.

ANTHRAQUINONE. — **Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone** [*F. Bayer*] (B. F. 334658, 17 août-29 déc. 1903).

On chauffe, à 30° C., un mélange de 30 k. anthraquinone α-sulfonate de potasse et 450 k. sulfurique à 80 % SO^3, jusqu'à transformation en purpurine α-sulfonique. On dilue alors avec du sulfurique monohydraté, verse sur de la glace et précipite par le chlorure de potassium. L'éther sulfurique isolé est saponifié par une solution diluée de potasse caustique chaude, et, à la liqueur bouillante, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique.

La purpurine α-sulfonique teint la laine à l'alun en rouge, et en rouge bleuâtre la laine chromée. Sa formule est :



COLORANTS SOUFRÉS. — **Nouvelle matière colorante soufrée** [*Cie Parisienne*] (B. F. 328110, 20 oct. 1902-30 déc. 1903).

108 p. *p.*-phénylènediamine sont dissoutes dans 14000 p. d'eau, et on ajoute 24 p. de phénol dans 16000 p. d'eau, avec ou sans addition de 114 p. de soude caustique concentrée.

Cette solution, additionnée de 200 p. carbonate de soude dans 1000 p. d'eau, est oxydée à 0-10° C., par une solution de 1318 parties de ferricyanure de potassium dans 3500 p. d'eau.

Le produit d'oxydation est filtré soit directement, soit après neutralisation.

Par fusion à 90-125° C., avec du soufre et du sulfure, en présence d'un peu de NaCl, l'indophénol produit, donne un noir bleu qui serait différent de la couleur du B. F 315669.

Fabrication de matières colorantes bleues soufrées [*Cie Parisienne*] (B. F 328122, 28 oct. 1902-30 déc. 1903).

En chauffant 20 h., à 110° C., extérieurement, 82 p. diméthyl-*p.*-amino-*p.*-oxy.-*m. m.*-dichlodiphénylamine, renfermant 22 p. d'eau, 200 p. de sulfure de sodium, 60 p. de glycérine, 84 p. de soufre et 20 p. d'eau, on obtient un colorant bleu rougeâtre ressemblant à l'indigo.

La matière première s'obtient en réduisant 150 p. nitroso-diméthylaniline et en mélangeant le produit obtenu, dilué dans 15000 p. d'eau, avec 180 p. *o. o.*-dichlorphénol, 115 p. de soude et 12000 p. d'eau. On oxyde à 0-4° C. par 1318 p. ferricyanure de potassium, 212 p. carbonate de soude et 4500 p. d'eau. Le dichlor-indophénol formé est purifié par dissolution dans le sulfure de sodium et précipitation par le bicarbonate.

Production d'un nouveau dérivé soufré de la *m.*-toluylènediamine et de colorants soufrés teignant directement le coton en jaune, qui en dérivent [*Manuf. Lyon*] (add. 2092 du 4 août-26 déc. 1903 au B. F. 321122).

On ajoute, à la suite du brevet principal, des amines primaires, — benzidine, tolidine, — qui agissent comme diluants; les nuances des couleurs ainsi préparée sont plus vives.

Production de colorants soufrés brun orange [*Manuf. Lyon*] (add. 2093 du 4 août-26 déc. 1903 au B. F. 321183).

Même revendication que ci-dessus appliquée aux colorants du brevet principal.

Fabrication de produits colorés résultant de la condensation des nitrosooxy composés avec les amines aromatiques ainsi que de leurs indophénols en dérivant [*Industrie chimique*] (add. 2141, du 22 août-1903-14 janv. 1904 au B. F. 330388).

Remplacement : 1° du sulfurique par d'autres acides minéraux, la quantité pouvant être réduite à 1 mol. 2° des nitrosooxy composés par les produits d'oxydation du *p.*-aminophénol et de ses produits de substitution. Réduction des produits de condensation obtenus.

Matières colorantes soufrées violet rouge [*Kalle*] (B. F. 335383, 16 sept. 1903-22 janv. 1904).

L'action du benzène azo α-naphtylamine sur le *p*-aminophénol donne une trioxyphénylrosinduline, l'azoïque étant réduit en 1.4 naphtylènediamine, ce qui fait que l'on peut partir de ce dernier corps.

On peut aussi employer l'α-naphtylamine avec des corps oxydants comme le *p.*-nitrophénol ou même l'α-nitronaphtylamine; il est alors inutile d'ajouter de l'α-naphtylamine.

Les oxyrosindulines ainsi formées, fondues avec du soufre et du sulfure, donnent des colorants violet rouge teignant directement le coton.

Procédé de production d'un colorant soufré bleu dérivant de la *p.*-oxy.-*p.*-amino-*m.*-méthyldiphénylamine [*Sandoz*] (add. 2266 du 26 sept.-8 févr. 1904).

Substitution de la *p.*-oxy.-*p.*-amino.-*m.*-méthyldiphényl du brevet principal par les alphyl.-*p.*-amino.-*p.*-oxydiphénylamine et ses homologues. Les couleurs formées vont du bleu indigo au bleu verdâtre.

Préparation d'une matière colorante soufrée noir bleuâtre [*Cie Parisienne*] (B. F. 328158, 28 nov. 1902-8 févr. 1904).

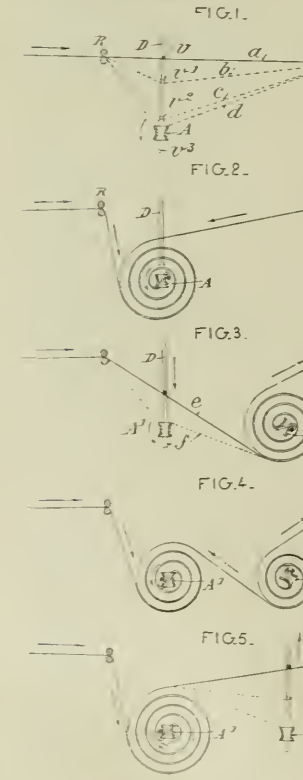
Chauffage, à 130-160° C., avec du soufre, de l'indophénol obtenu par un courant d'air, dans une solution ammoniacale de diacetoyl.-*p.*-phénylènediamine et de phénol additionnée de sels de cuivre. La couleur est noir foncé bleuâtre verdâtre, et serait différente des colorants du B. F. 284387 et du D. P. 134947 et 129540.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT. — **Appareil spécial pour le blanchiment en continu dans lequel le lessivage, le vaporisage et le lessivage se font méthodiquement** (*M. Muntadas y Rovira*) add. 2268 du 29 sept. 1903-8 févr. 1904 au B. F. 327931).

Adaptation, aux récipients hydrauliques, d'une disposition permettant la circulation du liquide de ces divers récipients de l'un à l'autre en sens inverse du tissu et disposition spéciale pour obtenir une marche continue du tissu dans le mécanisme, au moyen de roulement et de déroulement spéciaux.

Si, entre deux jeux de rouleaux RR, un tissu *a* est tendu : si en même temps on suppose qu'une baguette *v*, mobile par son propre poids dans la rainure D, ait un poids suffisant pour actionner les



Appareil pour le blanchiment en continu.

les deux jeux de rouleaux R R, cette baguette occupera les positions v^1, v^2, v^3, et par conséquent le tissu occupera les positions *b*, *c*, *d* : le mouvement sera celui indiqué par les flèches, c'est-à-dire que les extrémités du tissu iront l'une à l'encontre de l'autre.

Si, une fois que la baguette se trouve dans la position v^3, on donne à la caisse sans fond A (fig. 1), un mouvement de rotation dans la direction des flèches, le tissu s'enroulera en double pli sur ladite caisse jusqu'à ce qu'on obtienne un rouleau de tissu comme le montre la figure 2 ; les directions des mouvements sur la partie extérieure des rouleaux R R' seront encore l'une en sens contraire à l'autre, comme l'indiquent les flèches.

Mais si, une fois l'enroulement complet obtenu suivant la figure 2, on déplace de la gauche vers la droite le rouleau de tissu comme on le voit à la figure 3, et qu'en même temps on dispose une autre baguette qui descende par la même rainure D, le tissu occupera les positions *e*, *f* et si, une fois qu'il se trouve dans la position *f*, on fait tourner la caisse sans fond A' dans la direction indiquée par les flèches, il s'ensuivra qu'à mesure qu'on enroule sur A', on déroule de A², ce qui donne, comme on peut le voir, aux figures 3 et 4 par suite du double pli du tissu les directions de mouvement indiquées au dessin.

Ces directions restent encore les mêmes à mesure que le rouleau de gauche s'enroule et que le rouleau à droite se déroule, comme on peut le voir aux figures 4 et 5.

Grâce à la disposition qui vient d'être expliquée du double pli qui s'enroule toujours sur le rouleau de gauche et se déroule de celui de droite, le tissu doit toujours aller dans la même direction, comme le montrent les figures 3 et 5, sauf lors du garnissage du premier rouleau (fig. 1 et 2).

MORDANÇAGE. — **Procédé de mordançage du coton** (*F.-L. Grenot*) B. F. 334915, 31 août 1903-6 janv. 1904).

Emploi de l'aluminate de baryum, qui, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, abandonne de l'alumine. Il suffit de tremper dans ce sel le coton débouilli, d'exprimer et de le sécher lentement sans trop de dessiccation, ce qui rendrait l'hydrate d'alumine inactif.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Applications pour la teinture et l'impression, du produit obtenu par la précipitation à l'aide du tannin d'une dissolution d'indigo quelconque réduit** (*Kurz*) B. F. 323035, 17 juill. 1902-12 févr. 1903).

Le tannin précipite complètement l'indigo réduit, et le produit fourni n'est pas oxydable à l'air tant qu'il est en pâte. Les impuretés ne sont nullement précipitées.

La combinaison de tannin et d'indigo se fixe directement sous la fibre, et par vaporisage l'indigo se réoxyde.

Ex. : On imprime par exemple la couleur suivante :

1 partie d'épaississant (amidon et adragante si l'on veut) :
1 partie du produit en pâte.

Sécher, vaporiser une heure, passer en émétique, laver, savonner, rincer, sécher.

On obtient ainsi un assez beau bleu foncé très solide à l'air et à la lumière, comme tous les dérivés de l'indigo.

Cette impression peut se faire également par-dessus une réserve, et le produit peut s'appliquer à tous les genres où on emploie l'indigo ou ses similaires (sel d'indigo, indophore, etc).

Utilisation de la réaction pour l'obtention d'articles teints ou imprimés. Pour obtenir des réserves blanches ou colorées sous teinture en indigo, avec addition d'autres corps.

Ex. : On imprime sur tissu blanc la réserve formée de :

150 gr. dissolution de gomme Sénégal.
50 — eau.
60 — kaolin.
75 — tannin.
10 — rhodamine 6G.
75 c.c acide acétique 7°.

ou bien :

50 gr. pâte d'oxyde de zinc 50 %.
100 — solution gomme Sénégal.
100 — eau.
100 — tannin.
20 — auramine.
75 — acide acétique 7°.

ou bien :

50 gr. peroxyde de plomb (pâte).
100 — solution de gomme Sénégal.
100 — eau.
100 — tannin.
5 — auramine.
5 — vert malachite.
75 — acide acétique.

On sèche, vaporise deux minutes au petit Mather Platt, puis pendant une heure, on teint en cuve d'indigo, acide, savonne, rince et sèche.

Procédé pour la teinture du cuir au moyen de colorants sulfurés [*Manuf. Lyonn.*] (B. F. 322605, 28 juin 1902-9 févr. 1903).

La présence de glycose dans le bain de teinture empêche le cuir, teint avec les colorants sulfurés, de devenir dur et cassant.

On teint à la brosse avec la solution suivante :

50 gr. noir immédiat V.
20 — sulfure sodium.
30 — glycose.
20 — huile pour rouge turc.

On sèche et avise au moyen d'acide, ou de sels de chrome ou de cuivre.

Procédé de teinture au moyen des colorants sulfurés soufrés [*Soc. Ind. chim. Bâle*] (B. F. 334797, 22 août-31 déc. 1903).

L'addition, au bain de teinture, d'huile ou de graisse empêche l'oxydation trop rapide à la surface du bain et évite les parties bronzées sur le coton, même pour les teintes foncées.

Ex. : 2000 litres d'eau, 10 k. d'indigo pyrogène, 25 k. sulfure sodium, 40 k. sulfate de soude et 8 k. huile d'olive pour teindre 100 k. de coton.

Add. 2156 du 28 août 1903-14 janv. 1904.

Au lieu d'ajouter le corps gras, le bain achevé, on l'incorpore pendant la dissolution de la couleur. Par exemple : 15 k. d'indigo pyrogène sont délayés dans 8 à 10 litres d'huile d'olive. On y ajoute une solution chaude de 37 k. sulfure dans 200 litres d'eau, et verse après dissolution, dans 2000 litres d'eau. On ajoute encore 10 k. carbonate de soude et 30 k. sel marin.

Procédé pour obtenir des effets à deux ou trois nuances sur les tissus de soie ou les [*J. et D. Mennweg*] (B. F. 334874, 27 août 1903-5 janv. 1904).

Les auteurs mettent en œuvre les propriétés différentes de la soie et du coton pour le tannin, les mordants de chrome, les couleurs substantives basiques ou à mordants, pour obtenir des couleurs variées sur le même tissu.

Procédé de production de dessins sur fourrures [*Lacourbat*] (B. F. 328159, 29 nov. 1902-8 févr. 1904).

On appliquera sur la surface de la peau blanche ou déjà teinte une plaque perforée de trous plus ou moins grands espacés et disposés suivant le dessin que l'on désire, et, à travers chaque trou, on fait passer une mèche plus ou moins grosse que l'on teint à une grande profondeur. En enlevant la plaque, la peau se trouve teinte suivant le dessin à l'exclusion des poils restés sous la plaque.

TEINTURE : MACHINES. — **Dispositif à teindre ; blanchir, mordancer, laver ou sécher les tissus** [*F. Cleff*] (B. F. 334300, 31 juill.-17 déc. 1903).

Le dispositif se compose essentiellement d'un bac *a* contenant le bain de teinture, de blanchiment de

Fig. 1.

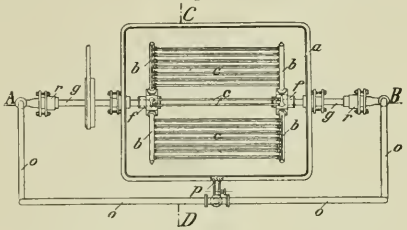


Fig. 2.

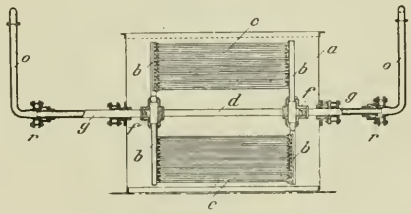
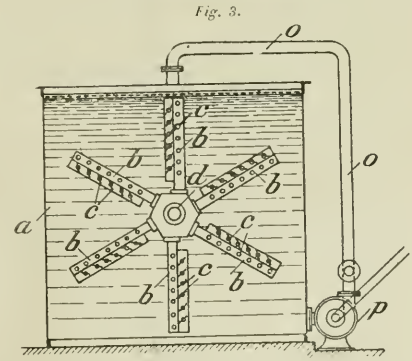


Fig. 3.



Machine à teindre.

Fig. 1, vue en plan ; fig. 2, coupe AB ; fig. 3, coupe CD.

mordançage ou de lavage, et d'un tourniquet pareil à un dévidoir et formé de joues creuses *bb* et de tubes *e*

à parois perforées et pouvant être retirés. Les joues *bb* sont réunies à demeure par un arbre plein *d* et ont, dans l'axe de celui-ci, des tourillons creux *f* débouchant dans les cavités des joues *b* et dans lesquels peuvent être vissés des bouts de tuyau *g* capables de glisser et de tourner, à joint étanche, par des boîtes à bourrage, dans les parois du récipient. Les tubes *c* parallèles à l'arbre *d* communiquent, par une extrémité ou par toutes les deux, avec les cavités des joues *b*, de sorte que le liquide entrant sous pression par les tuyaux *g* et les joues creuses *b* arrivera dans les tubes *c* et devra sortir par les trous de ceux-ci.

Chaque tube est ouvert à un bout par lequel il est emmanché sur une des tubulures *i*, après avoir été par l'autre bout — fermé celui-ci — emmanché dans une douille *k* placée sur le bras opposé de l'autre joue, la douille *k* ayant été repoussée de la longueur de la tubulure *i*; la douille *k* est guidée sur des tiges *l* et est pressée par des ressorts *m* contre l'extrémité emmanchée du tube, de sorte que, par l'autre bout, celui-ci sera retenu sûrement. Dans l'exemple représenté, le liquide ou bain amené sous pression, des deux côtés, à travers les tuyaux *g*, par une pompe *p* ou de toute autre manière et destiné au traitement du tissu, se rend dans les bras creux des joues et d'ici dans le faisceau tubulaire correspondant raccordé.

Pour placer sur le tourniquet le tissu ou la matière textile à traiter, il est préférable de le faire après l'avoir retiré du bac *a* et à l'aide de dispositifs appropriés facultatifs. On pose les tubes en commençant par le cercle le plus rapproché de l'arbre; on enroule le tissu et l'on continue à l'enrouler sur les tubes introduits au fur et à mesure, jusqu'à ce que toute la pièce de tissu ait été enroulée sur le tourniquet. Selon que le tissu est plus ou moins serré, et suivant le mode de traitement, on peut aussi enrouler plusieurs tours sur chaque cercle de tubes. L'on place alors le tourniquet avec le tissu enroulé sur lui dans le bac *a*, rempli de liquide, en lui donnant une position telle qu'on puisse visser les tuyaux *g* dans les tourillons *f*. Les tuyaux *g* sont raccordés aux tuyaux de refoulement *o* de la pompe par des boîtes à bourrage *r*, dans lesquelles les tuyaux *g* peuvent tourner et glisser. Lorsqu'on met en marche la pompe *p* qui puise le liquide ou le bain dans le fond du bac, elle le refoulera par les tuyaux de refoulement *o* dans les deux joues *bb* et dans les tubes *c*, d'où le liquide s'écoulera par les petits trous de ceux-ci, comme on le voit en un endroit du tourniquet, dans la figure 4, au-dessus et en-dessous du tissu.

APPRÊTS. — **Apprêt formé d'un enduit de viscose** [*Société française de la Viscose*] B. F. 333598, 28 sept. 1903-1er fév. 1904).

On entoure les fils de coton, de lin de chacun d'une couche de viscose, en les faisant passer dans une solution aqueuse de ce produit et précipitent par un bain ammoniacal.

Machine à plier les tissus [*Dauvergne*] (add. 2235 du 12 sept. 1903-8 févr. 1904 au B. F. 277110).

Pour éviter le bombement de l'étoffe pliée, un plateau *a* est guidé par quatre tiges cylindriques *b b*, remontées par un système de contrepoids régables *c c*, qui équilibrent le poids du plateau et fournissent la pression nécessaire au maintien des plis. Les pinces *c c* se soulèvent quand la règle *d* amène un nouveau pli, et redescendent ensuite au même niveau; le plateau descend donc de l'épaisseur de ce nouveau pli.

Pour empêcher qu'il ne dépasse cette limite, les tiges *b* sont serrées chacune entre des galets *g g*, rapprochés par des ressorts *h h*. La résistance de ces galets suffit pour neutraliser l'inertie des contrepoids *c* et maintenir une pression constante sur les plis.

Il faut maintenant que le plateau ne puisse pas remonter, cet effet est obtenu par les sabots caoutchoutés *i i*, portés par des leviers courbes *j j*, arti-

Fig. 1

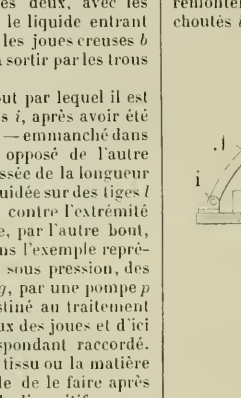
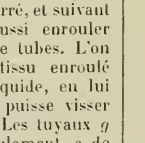


Fig. 2



Machine à plier les tissus.

culés librement sur l'arbre transversal *k*. Les sabots *i i* s'appuient sur le prolongement du plateau en dehors des plis du tissu, par leur poids et celui des leviers *j*. Ils accompagnent le plateau dans sa descente, comme le montre le tracé pointillé à droite du dessin, mais leur frottement les empêche de reculer lorsque le plateau tend à se soulever.

Procédé de fixage des impressions en relief de tous genres sur tissu (*L.-J. Chischin*) (B. F. 335238, août 1903-15 janv. 1904).

Pour éviter l'action nuisible de l'eau ou de l'humidité sur les gaufrages en relief, l'auteur imbibe ou recouvre le tissu d'une fine couche de collodion qui rend le coton imperméable, les dessins se trouvent ainsi préservés.

ERRATA

Titre de l'article page 37.

Au lieu de : ARTICLES BLEUS, ROUGES,
lire : ARTICLES BLEUS ROUGES.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 88. — Tome VIII — 1er avril 1904

ENLEVAGES AU CHROMATE ET A L'OXALATE DE POTASSE SUR BLEUS CUVÉS

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

J'ai montré qu'on pouvait, dans le procédé d'enlevage sur bleu cuvé de Camille Kœchlin, supprimer l'acide oxalique du bain de passage, à la condition d'introduire dans les couleurs de l'oxalate de potasse (*R. G. M. C.*, 1903, p. 67), et j'ai donné, comme types de couleurs-enlevages, les recettes d'un blanc, d'un rouge et d'un jaune (*R. G. M. C.*, 1903, p. 163).

Les deux premières couleurs, passées en acide sulfurique à 150 gr. par litre, ne donnent lieu à aucune difficulté, si elles sont suffisamment fortes en oxalate de potasse. Mais il n'en est pas de même du jaune au chromate de plomb, qui joue un rôle important dans les coloris, et dont la régularité, au point de vue de la nuance et de l'intensité, s'impose comme une condition essentielle pour la bonne réussite de l'article. Or, il faut bien l'avouer, les résultats sont variables et souvent peu satisfaisants. Il arrive que le jaune soit mal rongé, ou que, bien rongé, il pèche par sa nuance beaucoup trop pâle, ou semblable au chamois.

Au cours de l'année dernière, M. Ed. Bettig, chimiste de la maison Bertrand è Hijo y Cª de Barcelone, appela mon attention sur les résultats excellents qu'il avait obtenus en ajoutant simplement 10 gr. d'acide oxalique au bain d'acide sulfurique (1 lit. eau, 150 gr. SO^4H^2).

M. Rossel, chimiste de la maison Gros Roman et Cie de Wesserling, a bien voulu, à ma demande, refaire quelques essais avec les couleurs qu'il avait indiquées autrefois, et dont j'ai parlé plus haut. Les essais furent faits sur satinette bleu cuvé moyen, et satinette gros bleu cuvé. Une couleur à l'oxalate de potasse et une couleur sans oxalate étaient chaque fois imprimées côte à côte. Les bains de passage, donnés en 45 secondes, à la température de 50°, étaient au nombre de trois :

Bain n° 1.

50 gr. acide sulfurique.
50 — acide oxalique.
1 000 — eau.

Bain n° 2.

150 gr. acide sulfurique.
1 000 — eau.

Bain n° 3.

150 gr. acide sulfurique.
10 — acide oxalique.
1 000 — eau.

Les couleurs employées furent les suivantes :

Jaune sans oxalate.

400 gr. jaune de chrome en pâte 50 %.
85 — bichromate de soude.
15 — ammoniaque à 21° B.
200 — eau de britishgum.

A froid :

250 c.c. albumine, à 1 kil. par litre.

Jaune avec oxalate.

400 gr. jaune de chrome en pâte 50 %.
85 — bichromate de soude.
15 — ammoniaque à 21° B.
150 — eau de britishgum.
100 — oxalate neutre de potasse.

A froid :

250 c.c. albumine à 1 kil. par litre.

Les *rouges* correspondants furent faits en remplaçant le jaune de chrome, dans les recettes précédentes, par le même poids de *Laque rouge EN* (Fab. de Thann et Mulhouse) :

Blanc sans oxalate.

85 gr. bichromate de soude.
15 — ammoniaque à 21° B.
850 — eau de britishgum.

Blanc avec oxalate.

85 gr. bichromate de soude.
15 — ammoniaque à 21° B.
800 — eau de britishgum.
100 — oxalate neutre de potasse.

Deux blancs, renforcés avec une proportion double de bichromate et d'oxalate, furent aussi essayés :

Blanc D sans oxalate.

170 gr. bichromate de soude.
30 — ammoniaque à 21° B.
700 — eau de britishgum.

Blanc D avec oxalate.

170 gr. bichromate de soude.
30 — ammoniaque à 21° B.
600 — eau de britishgum.
200 — oxalate neutre de potasse.

Voici les résultats des essais :

Sur bleu cuvé moyen (0 gr. 60 indigo par mètre carré).

		Bain n° 1.	Bain n° 2.	Bain n° 3.
Blanc	Sans oxalate	Bon.	Mauvais.	Bon.
	Avec oxalate	Bon.	Bon.	Bon.
Jaune	Sans oxalate	Bon.	Mal rongé.	Bon : meill. qu'en bain 1.
	Avec oxalate	Jaune pâle.	Jaune pâle.	Jaune pâle.
Rouge	Sans oxalate	Bon.	Pas bon.	Bon.
	Avec oxalate	Bon.	Bon.	Bon.

Sur gros bleu cuvé (2 gr. 50 indigo par mètre carré).

		Bain n° 1.	Bain n° 2.	Bain n° 3.
Blanc	Sans oxalate	Bon.	Mauvais.	Bon.
	Avec oxalate	Bon.	Pas bon.	Bon : meilleur que sans oxalate.
Blanc D	Sans oxalate	Très bon.	Pas bon.	Très bon.
	Avec oxalate	Très bon.	Très bon.	Très bon.
Jaune	Sans oxalate	Bon.	Mauvais.	Bon : meill. qu'en bain 1.
	Avec oxalate	Jaune pâle.	Jaune pâle, mal rongé.	Jaune pâle.
Rouge	Sans oxalate	Bon.	Mauvais.	Bon.
	Avec oxalate	Bon.	Pas bon.	Bon.

On voit donc qu'en présence d'une quantité trop grande d'oxalate les jaunes deviennent pâles, d'une nuance qui s'approche du chamois. D'autre part, la couleur sans oxalate donne, avec le bain 3, à 10 gr. d'acide oxalique, un jaune aussi bien rongé, mais plus foncé qu'avec le bain 1 à 50 gr. d'acide oxalique. Peut-être pourrait-on arriver à de bons résultats en réduisant la quantité d'oxalate dans la couleur et en usant d'un bain sans acide oxalique. Mais nous croyons plus simple et plus sûr d'adopter, avec M. Bettig, un bain renfermant de 100 à 150 gr. d'acide sulfurique et 10 gr. d'acide oxalique par litre d'eau. Avec ce bain, on emploiera le *jaune sans oxalate*, le rouge avec oxalate, le blanc avec oxalate et, pour le cas de dessins très fins sur gros bleu, le blanc D renforcé.

Les autres couleurs, ne renfermant pas de chromate de plomb, s'établiront facilement sur le type du rouge avec oxalate, la quantité de ce sel pouvant être augmentée au besoin.

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE TEINTURE EN ALIZARINE ET L'OBTENTION D'UN BLEU FONCÉ « EXTRA-SOLIDE »

Dans un brevet qui vient de paraître, M. Caux indique un procédé nouveau pour obtenir des teintures en rouge d'alizarine « extra-solides aux lessives des blanchisseurs et aux autres agents chimiques employés dans le blanchissage ». Comme il est très intéressant d'obtenir des rouges indégorgeables, dont l'utilité, pour le linge de table, par exemple, est si grande, les affirmations de l'inventeur quant à la solidité des teintures obtenues par son procédé, solliciteraient déjà l'attention des chimistes et des teinturiers. Mais il y a plus : jusqu'à présent, on employait comme mordant gras dans la teinture en alizarine des huiles d'olive ou de ricin modifiées par diverses opérations chimiques (huiles tournantes, sulforicinique, sulfoléique, etc.). Or, d'après M. Caux, la nature de la substance grasse n'aurait pas d'importance, et il s'adresse indistinctement aux matières grasses *végétales*, *animales* ou *minérales* ; il est vrai que, dans la suite, il ne donne pas d'exemple d'emploi de matières grasses minérales.

Pour solubiliser ces matières grasses, il a recours à un solvant facilement volatil : alcool, benzène, toluène, etc. ; il imprègne la fibre textile d'une semblable solution, il essore, sèche ou vaporise, et obtient, *en une seule fois*, un dépôt de corps gras, suffisant pour la teinture et dans un état convenable pour, par oxydation, être fixé sur la fibre par insolubilisation. Ce résultat ne pouvait être obtenu jusqu'ici que par un nombre assez grand de passages successifs en alcali et en huile ; plus on voulait rendre le rouge indégorgeable, plus on multipliait les bains

gras : ceci explique le prix élevé de la teinture du coton en rouge d'alizarine indégorgeable.

Voici comment M. Caux décrit son procédé :

« On dissout, dans une proportion pouvant varier de un demi à trois litres d'alcool, de benzine ou de toluène, cinquante à quatre cents grammes d'huile de palme, d'acide oléique, d'huile d'olive ou encore de suif. On plonge dans cette solution les fils ou tissus, puis on les essore et on les sèche en les étendant dans une chambre chauffée entre cinquante et quatre-vingts degrés centigrades; on prolonge cet étendage un, deux ou plusieurs jours, suivant la nature de la solution employée ; ensuite on procède à la suroxydation en soumettant les matières textiles à l'action d'un bain d'air ozoné ou d'un corps chimique dégageant de l'oxygène naissant, ou encore à l'action d'une solution aqueuse, d'un hypochlorite quelconque. Lorsqu'on juge que cette suroxydation est complète, on laisse séjourner pendant dix à quinze heures les matières textiles dans un mordant d'alumine marquant de dix à six degrés Baumé ; puis on dégomme, on fixe par un bain tiède alcalin ou alcalino-terreux, et enfin on teint en rouge d'alizarine, vaporise et avive par les procédés connus. »

A dire vrai, il est assez difficile de porter un jugement immédiat sur le procédé décrit ci-dessus. Il semble, à première vue, que des modifications pourraient y être apportées; mais ce qu'il y a à retenir, c'est l'idée de se servir d'un solvant volatil pour fixer le corps gras sur les fibres textiles, et le fixer en quantité considérable, en une seule fois.

Il y a là peut-être une innovation susceptible d'applications pratiques intéressantes. C'est pour cela que nous la signalons tout particulièrement.

M. Caux a appliqué ce même procédé pour l'obtention d'un bleu fixe toujours « extra-solide ». Il dissout de l'aniline dans de l'alcool ou de la benzine, en imprègne le coton, exprime et sèche. Il oxyde ensuite une ou plusieurs heures à froid ou à chaud par une solution étendue d'acide chromique; on le double d'un bichromate avec acide sulfurique, il obtient un gris ou un noir selon les proportions employées.

Ceci fait, voici comment l'auteur procède :

« On plonge les matières dans un bain contenant, par litre d'eau, de dix à trois cents centimètres cubes de lessive caustique à environ trente-cinq degrés Baumé, une quantité de un à cinquante pour cent d'indanthrène, suivant la nuance à obtenir, et dix à deux cent cinquante centimètres cubes d'un hydrosulfite quelconque acide ou alcalin, ou une solution concentrée de sulfate ferreux et de chaux, ou encore de chaux et de poudre de zinc. On teint à une température variable, suivant l'état des fibres textiles, jusqu'à épuisement du colorant; ensuite on passe les matières textiles dans un bain bouillant de chrome (bichromate quelconque ou autre sel de chrome, oxydant, neutre, acide ou alcalin suivant le cas); enfin on soumet les matières dans un bain de savon alcalin à température variable, et on rince. »

D'après l'auteur, la caractéristique de cette façon d'opérer serait de fixer sur les fibres textiles un corps, — dans l'espèce de l'aniline, — donnant par oxydation une réaction colorée, et ensuite de faire agir, sur cette fibre, un bain réducteur renfermant un colorant réductible se solubilisant par cette réduction, et ensuite de réoxyder le tout.

Cette méthode et cette double teinture conduisent-elles à des résultats susceptibles d'en compenser les complications et le prix? Et ne serait-il pas possible d'opérer en un seul bain par le choix convenable d'un solvant qui dissoudrait tout à la fois le corps oxydable et le colorant réduit?

Il est vrai que les bleus d'indanthrène ne sont généralement pas très foncés et que, en leur donnant un pied de noir ou de gris, on n'enlève pas leur solidité, au contraire, et on fonce singulièrement leur ton jusqu'aux nuances indigo les plus riches.

Là encore la pratique devra indiquer, par de nouveaux essais, la valeur du procédé préconisé par M. Caux.

L. L.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE (1)

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(3e article.)

CHAPITRE II

Des matières premières nécessaires a la teinture et de leurs qualités.

Nous passerons en revue toutes les matières premières qui servent actuellement à la teinture des cotons en rouge d'Andrinople.

Pour faire de belles nuances, il faut que toutes les matières premières qui entrent dans les opérations soient d'une qualité convenable; l'eau même qui sert à préparer les mordants, les bains de teinture, les savons, et au lavage des cotons, fera l'objet d'un chapitre spécial. C'est, en effet, un point capital dans cette industrie

(1) Voir *R. G. M. C.*, n° 84, p. 360 et n° 85, 1904, p. 6.

que la qualité de l'eau employée, son degré hydrotimétrique de calcaire, sa composition, sa limpidité, sa pureté, etc. Elle joue un grand rôle dans les divers opérations où elle sert.

Il y a donc un choix à faire dans le nombre des matières de même espèce qu'on emploie à la teinture du coton, et ce choix, qui jusqu'ici n'a été éclairé que par le résultat de l'expérience, peut être soumis à des règles invariables et déterminées d'après des signes certains et des caractères constants.

1° De l'eau à employer pour les diverses opérations de la teinture en rouge d'Andrinople.

Caractères généraux. — La qualité de l'eau est un grand point pour la réussite des nuances en rouge grand teint ; elle influe considérablement suivant sa limpidité, sa nature, son degré de calcaire, sa pureté,... etc., sur les qualités des laques obtenues.

Elle doit être en tout cas absolument exempte de fer, et un essai au ferrocyanure de potassium ne doit pas donner de coloration bleue dénotant sa présence ou, en tout cas, qu'une coloration très pâle.

En général, à ce sujet, nous pouvons, dès à présent, dénoncer la mauvaise influence du fer dans tous les produits servant à la teinture en rouge d'Andrinople. Si, par un de ces produits, on introduisait par mégarde des sels de fer sur la fibre, la laque obtenue serait terne et violacée, sans éclat et sans brillant.

Donc, une première condition pour obtenir une belle nuance rouge vif est d'employer des eaux et des produits exempts de sels de fer.

L'eau doit également être limpide, ne pas contenir de matières sableuses ni argileuses en suspension. Elle sera de nature différente au point de vue de sa dureté, suivant qu'elle servira à la préparation des mordants, aux lavages, aux savonnages et à la teinture.

1° *Pour la préparation des huiles et des mordants*, l'eau devra être d'un degré hydrotimétrique faible, 15 à 18° au maximum, et, dans certains cas, comme pour la préparation des huiles tournantes, elle devra être exempte de calcaires précipitables, lesquels décomposeraient le bain blanc en séparant l'huile de son émulsion.

2° *Pour les lavages et la préparation des savons*, on devra également employer une eau douce et limpide, permettant d'obtenir facilement des solutions savonneuses mousseuses, sans grande dépense de savon. — Dans les lavages également, les eaux douces et limpides sont de toutes nécessités, car l'emploi des eaux calcaires précipiterait le savon sur les fibres et leur donnerait une dureté inacceptable. Les fibres seraient, en outre, imprégnées de savons calcaires et, une fois sèches, elles poudreraient enormément par des secouages, et les rouges dégorgeraient trop au frottement.

3° *Pour la préparation des bains de teinture*, il y a à observer plusieurs cas : suivant la marque d'alizarine que l'on emploiera pour la teinture, l'eau devra avoir un degré hydrotimétrique plus ou moins prononcé correspondant au calcaire contenu.

Si on emploie la marque d'alizarine n° 1, V extra ou B extra, qui est pour ainsi dire l'alizarine presque pure (dioxyanthraquinone **1.2**), ou alizarine violette, on obtient les tons de rouge cerise les plus violacés ; il faut, dans ce cas, *une eau calcaire de degré hydrotimétrique assez élevé.*

Voici ci-dessous la composition d'une eau de source ayant donné de très bons résultats dans ce cas (teinture avec alizarine marque pour violet) :

I. Degré hydrotimétrique de l'eau de source : 24°,5.

II. Degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'AzH^3 : 4°.

III. Degré de l'eau bouillie, 1/2 heure : 6°,50.

IV. Degré de l'eau bouillie précipitée par l'oxalate d'AzH^3 : 2°.

D'après ces divers degrés hydrotimétriques, nous en déduisons la composition de l'eau comme il suit :

Carbonate de chaux par litre :

$$= I + IV - III - II = 16° \times 0{,}0103 = 0 \text{ gr. } 165;$$

Sels de chaux solubles :

$$= III + IV - 3° = 8°{,}5 - 3° = 5°{,}5 \times 0{,}103;$$

Acide carbonique :

$$II + IV = 6° \times 5 \text{ c. c. gazeux par litre}$$
$$= 0 \text{ dmc. } 03 \times 1{,}977 = 0 \text{ c c. } 059 \text{ à } 0° \text{ et à } 760 \text{ millim.}$$

Sels de magnésie :

$$IV = 2°.$$

Avec une eau de composition semblable, on obtient des rouges cerise très vifs et très nourris, ce qui est rare dans ces tons ; on la corrige en teinture par l'addition d'un peu d'acide acétique, soit 1/2 % du poids du coton.

Pour 100 k. de coton à teindre, il faut employer 3000 lit. d'eau de cette composition.

Il faut, pour saturer l'alizarine, la présence d'un peu de chaux dans les eaux de teinture, de façon à former un alizarate calcaire d'alumine et d'étain.

Mais, à mesure que l'on emploie des marques d'alizarine de plus en plus jaunâtres, c'est-à-dire mélangées en plus grande proportion avec les purpurines, la présence de la chaux dans l'eau de teinture devient de moins en moins nécessaire, et, pour des alizarines de marque absolument jaunâtres, celle-ci n'est plus nécessaire à la formation de la laque ; au contraire, la vivacité des rouges ponceaux est meilleure en l'absence de chaux ; on peut donc, pour ces marques jaunes, employer des eaux à 16° et 18° hydrotimétriques. Naturellement ces eaux

doivent être exemptes de fer et bien limpides quand même.

Avec chaque marque d'alizarine employée, il sera nécessaire d'effectuer des essais divers de teinture, avec des eaux de degrés hydrotimétriques différents, de façon à établir la composition de chaque eau favorable et donnant le meilleur rendement sous le rapport de la beauté et de la vivacité de la nuance.

On pourra, pour trois marques principales, par exemple, celles correspondant aux marques RN, 2AG et n°1, établir la composition la plus favorable de l'eau à employer. On la corrigera donc en conséquence avec une proportion déterminée d'acide acétique.

Lorsque la composition de l'eau est trop calcaire, on la ramène au degré par addition d'eau distillée ou de condensation, que l'on peut obtenir dans les ateliers. — Lorsque le contraire a lieu, on ajoute au bain de teinture une proportion déterminée d'acétate de chaux pour augmenter le degré, si celui-ci est trop faible.

On peut donc de la sorte arriver en tous lieux, et facilement, à établir une marche rationnelle et normale.

2° De l'alizarine artificielle.

L'alizarine tire son nom d'origine d'*Alizaris* (racines de garance, qui ont été employées dans la plus haute antiquité pour la teinture en rouge d'Andrinople).

A vrai dire, cette substance est accompagnée d'une série d'autres presque analogues, pseudo-purpurines, xantho-purpurines,... etc., etc., contenues dans les racines de garance ; mais c'est surtout de l'alizarine que découlent les grandes propriétés tinctoriales de cette plante, et c'est sur ce principe colorant bien défini que nous nous étendrons surtout.

L'alizarine fut découverte, en 1826, par Robiquet et Colin, qui la retirèrent de la garance et déterminèrent sa nature véritable.

Le procédé primitif qu'ils employèrent était le suivant :

On délaye : 1 partie de garance moulu dans 3 ou 4 parties d'eau froide ; au bout de 8 à 10 minutes, on exprime la liqueur et on filtre. Elle devient gélatineuse, après avoir reposé pendant quelque temps. On recueille alors la masse sur un filtre, on laisse filtrer la liqueur, qui se sépare ainsi de la partie gélatineuse. Avant que cette dernière se soit desséchée, on la traite par l'alcool anhydre, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus en rouge ; puis on distille la liqueur jusqu'à ce que les trois quarts de l'alcool aient passé. — On verse un peu d'acide sulfurique dans la liqueur pour la clarifier, après quoi on précipite la matière colorante par l'eau, et on la lave, jusqu'à ce que la liqueur jaunâtre qui passe ne soit plus précipitée par un sel de baryte. On la sèche alors et, dans cet état, elle ressemble à du tabac d'Espagne.

Exposée à une douce chaleur, elle se sublime en une vapeur jaunâtre qui répand une odeur de suif chauffé, et elle se condense, ainsi sublimée, en petits cristaux aiguilles floconneux, neigeux, rouges orangés.

Par ce procédé, on n'obtient qu'une petite quantité de matière colorante. D'autres procédés plus favorables ont été indiqués par les auteurs eux-mêmes ; puis par MM. Kuhlmann et Zenneck et par M. E. Kopp, qui a donné un des procédés les plus avantageux.

On épuise la garance d'Alsace par de l'eau chargée d'acide sulfureux. — On additionne le liquide obtenu, jaune orangé, d'acide chlorhydrique, puis on chauffe à 60° C. — Il se sépare des flocons rouges de purpurine. — On filtre, puis le liquide clair est porté à l'ébullition, et donne un dépôt vert foncé : c'est l'*alizarine verte du commerce* (mélange d'alizarine et d'une substance verte spéciale).

On en sépare l'alizarine jaune par dissolution dans l'alcool, l'éther et les huiles de pétrole bouillant à 150° C. La matière verte ne se dissout pas et se précipite au fond du vase ; le liquide filtré ou décanté est agité avec une lessive de soude qui enlève toute l'alizarine en se colorant en bleu violacé. On sépare la couche aqueuse de l'huile surnageante ; on précipite l'alizarine par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, on filtre, lave et sèche.

On purifie par sublimation.

Propriétés. — L'alizarine ainsi obtenue est inodore et insipide, en longues aiguilles lisses, pour la plupart capillaires, d'un rouge orangé vif ; elle présente une réaction légèrement acide. — Pendant la sublimation, une partie de l'alizarine se décompose et se charbonne ; pour que la destruction ne s'étende pas sur une grande quantité de matière, il faut procéder dans des vases très plats, entre deux verres de montre, par exemple ; sans quoi les vapeurs sont précipitées par l'air, et l'alizarine retombe dans le vase chauffé, où elle se décompose.

L'alizarine, en se sublimant, répand une odeur aromatique de benjoin. Elle est presque insoluble dans l'eau froide et tombe au fond ; elle se dissout en petite quantité, avec une couleur rose, dans l'eau bouillante.

L'alcool la dissout : il en faut 212 parties à 12° C. pour 1 partie d'alizarine sublimée ; la dissolution est rouge-jaune.

L'éther à 12° C. n'en dissout que 1 160 de son poids ; la dissolution est jaune ou orange.

Le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, les huiles de pétrole et les huiles grasses la dissolvent en très petite quantité, la glycérine et les acides acétiques également.

Le chlore et l'iode n'ont que peu d'action sur l'alizarine ; l'acide sulfurique à 66° B. la dissout en prenant une couleur rouge sang que l'eau reprécipite de sa dissolution. Les acides chlorhydrique et nitrique la dissolvent en l'altérant légèrement (nitro-alizarine).

Alizarates. — Elle donne avec les alcalis des combinaisons solubles d'un violet rougeâtre. La dissolution ammoniacale perd son ammoniaque; les carbonates alcalins dissolvent l'alizarine en prenant une couleur violette; les bicarbonates n'agissent sur elle qu'à la température de l'ébullition. Elle donne, avec les terres alcalines, des précipités violets ou lilas; avec l'alumine, un rouge.

Avec les oxydes métalliques, des combinaisons insolubles violettes ou rouge brun.

L'alizarine a beaucoup d'affinité pour plusieurs matières minérales ; elle se dissout dans le blanc d'œuf, et, si on fait coaguler l'albumine par la chaleur, elle se combine avec elle. L'albumine contenant une dissolution d'alizarine est précipitée par le chlorure de calcium, tandis que ce sel ne précipite pas de l'albumine non coloriée et étendue de la même quantité d'eau. Si on mêle du blanc d'œuf coloré, d'abord avec du phosphate d'ammoniaque, puis avec du chlorure de calcium, il se précipite du phosphate de calcium avec toute la matière colorante et avec un peu d'albumine.

L'urine même, fraîche et acide, dissout l'alizarine et l'extrait de la racine de garance moulue.

Le lait est coloré en jaune par la racine de garance et laisse déposer sur elle un composé solide coagulé rouge.

La solution de gélatine ne précipite pas le principe colorant de la racine de garance.

Les animaux nourris pendant un certain temps avec des racines de garance, mêlées à leur nourriture habituelle, donnent une urine de couleur jaune rougeâtre; l'ammoniaque y produit un précipité rouge de phosphate de calcium coloré; le lait des vaches soumises à ce traitement devient également rouge, et les os des animaux ainsi nourris deviennent d'une couleur rouge foncé dans toute la masse.

La coloration de ces substances tient, d'une part, à la grande solubilité de l'alizarine dans les liqueurs albumineuses du corps et, d'autre part, à son affinité plus grande encore pour le phosphate de calcium, qui est coloré en rouge lorsqu'il se dépose pendant la reproduction des os.

Si l'animal cesse de manger de la garance, la couleur des os disparaît au bout d'un certain temps.

L'ammoniaque se combine à l'alizarine en donnant une solution bleu violacé.

Si on chauffe cette solution à 100°, en vase clos, on obtient, par précipitation avec les acides, des flocons insolubles, violet foncé, rougeâtres, renfermant les éléments de l'alizarine et de l'ammoniaque (*l'alizaranide*).

Cette dernière est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

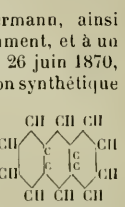
Elle teint en lilas la laine et la soie sans mordant.

Le coton mordancé en alumine donne un rouge violacé.

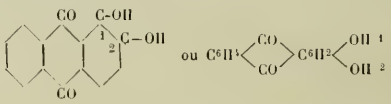
Composition. — Primitivement, la formule adoptée pour l'alizarine était $C^{10}H^6O^3$; on pensait la faire dériver du groupe naphtalique. Laurent avait supposé que l'alizarine était l'acide oxynaphtalique, et Roussin avait cru la préparer en partant de la naphtazarine.

Mais c'est à Graebe et Liebermann, ainsi qu'à Perkin, lesquels indépendamment, et à un jour d'intervalle, 25 juin 1870 et 26 juin 1870, prirent un brevet pour la préparation synthétique de l'*alizarine artificielle.*

Ils partent de l'anthracène :



qu'ils transforment en anthraquinone par oxydation, puis en *dioxyanthraquinone* **1.2** par fusion alcaline. La dioxyanthraquinone **1.2** est donc l'alizarine synthétique, et la formule peut s'écrire :



Il existe depuis plusieurs procédés synthétiques pour la préparation de l'alizarine artificielle, mais nous nous bornerons simplement à décrire succinctement celui généralement adopté.

C'est le procédé de Graebe et Liebermann, qui part de l'anthracène extrait de goudron de houille.

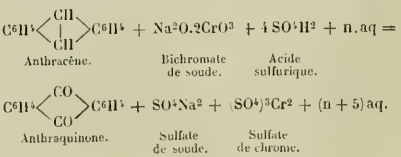
Goudrons de houille. — La distillation des goudrons de houille donne deux sortes d'huile, les huiles légères passant à une température inférieure à 200°, et les *huiles lourdes* passant à une température supérieure; elles ont une densité d'environ 1,06, et on obtient 24 à 25 % environ du poids du goudron employé.

Pour séparer l'anthracène, on agite ces *huiles lourdes* successivement avec de l'acide sulfurique et avec de la soude pour enlever les alcaloïdes et les phénols, puis on distille. Vers 250°, il passe les produits contenant la naphtaline. Vers 290° à 300°, il passe alors les produits contenant l'anthracène.

Anthracène. — Il existe plusieurs méthodes de séparation de l'anthracène de ces produits : les procédés de M. Lucas, de M. P. Durie, etc., etc.

Nous renvoyons les lecteurs aux traités de chimie pour les détails de cette opération, qui nous entraîneraient trop loin hors du cadre.

Quoi qu'il en soit, l'anthracène obtenu et purifié par distillation ou sublimation est transformé en anthraquinone par oxydation à l'aide des bichromates alcalins.



Anthraquinone. — On opère le mélange de l'anthracène de l'acide sulfurique et du bichromate de soude dans de grandes cuves en bois doublées de plomb. On ajoute 200 k. d'anthracène sublimé dans 3000 litres d'eau chauffée à l'ébullition et dans laquelle on a dissous 192 k. de bichromate de potassium. On laisse couler en mince filet 272 k. d'acide sulfurique à 66° B. dilué à 30° B. L'opération dure 8 à 10 heures.

On filtre le produit devenu assez épais; l'anthraquinone brute qui reste sur la toile est turbinée, lavée et séchée. Elle présente l'aspect d'une poudre rouge jaunâtre.

On purifie l'anthraquinone brute ainsi obtenue par dissolution à chaud dans l'acide sulfurique à 66° B.; puis on précipite par l'eau, filtre, lave et sèche. Elle présente alors une teinte grise; on achève de la purifier par sublimation.

Acides anthraquinones sulfoniques. — L'anthraquinone ainsi obtenue est transformée en dérivés sulfonés à l'aide de l'acide sulfurique fumant à 45 % d'anhydride, obtenu actuellement par les procédés par contact.

A l'aide de cet acide, on peut préparer à volonté les acides anthraquino-monosulfureux ou disulfureux, à condition que l'anthraquinone soit très pure et contienne au moins 95 %.

Acide anthraquinone monosulfonique. — L'anthraquinone monosulfonique se prépare à 100° C. en dissolvant une partie d'anthraquinone dans 2 ou 3 parties d'acide sulfurique à 45 % SO^3 et en maintenant la solution à 250 et 260° C.

Anthraquinone monosulfonate de sodium. — On verse la solution en mince filet dans l'eau tiède, on sature par la craie et on filtre; puis on décompose le monosulfo-anthraquinonate de calcium par le carbonate de soude; on filtre et lave. On évapore à siccité et on obtient alors le monosulfonate sodique anthraquinone.

Dérivés disulfoniques. — Les acides anthraquinones disulfoniques et les anthraquinones disulfonates de sodium se préparent d'une façon analogue, mais en chauffant l'anthraquinone dissoute dans l'acide sulfurique à 45 % de SO^3 à 270-290°.

On sépare les deux acides isomères, en mettant à profit l'inégalité de solubilité de leurs deux sels de sodium.

L'anthraquinone sulfonate de sodium α, étant moins soluble dans l'eau que le sel de sodium β :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + SO^4H^2 =$$

Anthraquinone.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3 - SO^3 + H^2O;$$

Acide anthraquinone monosulfonique.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + 2\,SO^4H^2 =$$

Anthraquinone.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}\right. + 2\,H^2O.$$

Acides anthraquinones disulfoniques.

Alizarine ou dioxyanthraquinone **1.2.** — L'alizarine s'obtient en fondant avec de la soude caustique, les sels de sodium, des acides anthraquinones sulfoniques :

$$(1)\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3 - SO^3Na + 3\,NaOH =$$

Anthraquinone.
monosulfonate de sodium.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}ONa^1\\ONa\end{matrix}\right.$$

Alizarate de soude.
Dioxyanthraquinonate de sodium **1.2.**

$$+ SO^3Na^2 + H^2 + H^2O.$$

$$(2)\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}SO^3Na\\SO^2Na\end{matrix}\right. + 4\,NaOH =$$

Anthraquinone disulfonate de sodium α. — Soude caustique.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + 2\,SO^3Na + 2\,H^2O.$$

Flavo-purpurate de sodium.

$$(3)\qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}SO^3Na\\SO^3Na\end{matrix}\right. + 5\,NaOH + O =$$

Anthraquinone disulfonate de sodium β.

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H\left\langle\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right. + 2\,SO^3Na^2 + 2\,H^2O.$$

Isopurpurate de sodium.

Dans la fabrication industrielle de l'alizarine, on opère la fusion sodique des anthraquinones sulfonates de sodium dans des autoclaves ou malaxeurs fermés sous pression.

On chauffe d'abord à la pression ordinaire un mélange 100 p. d'anthraquinone disulfonate sodium et de 300 p. de soude caustique; on ajoute 20 p. de chlorate de potasse ou de soude, afin de prévenir la formation d'anthraquinone qui pourrait se produire par réduction de l'alizarine avec l'hydrogène naissant provenant de l'action de la soude sur la monoxyanthraquinone déjà formée. On ajoute assez d'eau pour obtenir une pâte liquide.

On porte à la température de 165 à 170° en maintenant l'agitateur en mouvement. Après 48 h. de chauffe sous pression, on prend un essai pour s'assurer qu'il ne reste plus de monoxyanthraquinone intermédiaire entre l'anthraquinone et l'alizarine.

On dissout cet essai dans un lait de chaux à l'ébullition, on filtre; l'oxyanthraquinone se dissoudrait, et la liqueur filtrée précipiterait par un acide, tandis que l'alizarine reste insoluble.

Lorsqu'on a constaté qu'il ne reste plus de monoxyanthraquinone, on vide l'autoclave en pression dans de grandes cuves contenant suffisamment d'eau chaude, pour que la dissolution marque 10° B. On précipite l'alizarine à chaud au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, en agitant vivement à l'aide de rabots ou mécaniquement avec des palettes. Le précipité est ensuite exprimé dans des filtres-presses jusqu'à ce que les eaux de lavages s'écoulent complètement neutres.

La masse pâteuse de couleur jaune est malaxée dans des tambours en cuivre, mobiles autour de leur axe, analogues aux broyeurs à boulets. L'alizarine finement divisée dans l'eau, on obtient des pâtes titrant 20 à 40 % d'alizarine, que l'on embarille pour livrer au commerce.

Suivant le mode de préparation, et suivant les acides anthraquinones sulfoniques employés, on peut varier les marques d'alizarine qui donnent des tons plus ou moins jaunes ou plus ou moins ponceau.

L'alizarine proprement dite (dioxyanthraquinone) donne les tons les plus violacés et les plus solides sous le rapport de la résistance aux agents atmosphériques et au chlore.

Ce sont les marques alizarine n° 1 ;

Alizarine V extra ;

Alizarine B extra.

Les autres marques d'alizarine sont des mélanges en proportions plus ou moins grandes d'alizarine, d'isopurpurine, flavo-purpurine, donnant des marques plus ou moins ponceau.

Pour obtenir l'alizarine à un grand état de pureté, on dissout l'alizarine commerciale dans la soude pour en séparer l'anthraquinone, l'anthracène et autres impuretés. On traite la solution alcaline par le gaz carbonique, qui donne un précipité rougeâtre formé de bicarbonate de sodium, d'alizarine et d'alizarate de sodium. On lave le précipité à l'eau, et on précipite l'alizarine en flocons orangés par un acide.

Il faut répéter ce traitement trois fois et faire bouillir ensuite avec un excès d'eau de baryte pour l'obtenir exempte de purpurine et d'oxyanthraquinone.

Pour la séparer ensuite des trioxyanthraquinones (flavo et anthrapurpurines) qui l'accompagnent encore, il faut sécher et chauffer à 140° le produit sec; l'alizarine seule se sublime; elle commence à se sublimer à 110°, tandis que la flavo et l'anthrapurpurine exigent une température de 160° et 170° C. On dissout l'alizarine dans l'alcool, et on fait cristalliser. Elle donne alors de fines aiguilles fauves ou des paillettes dont la couleur est d'autant plus orangée qu'elles sont plus grosses. L'alizarine donne avec le chlore et le brome des produits de substitution, alizarines chlorées et alizarines bromées; *avec l'acide nitrique*, des nitroalizarines.

Propriétés de l'alizarine en teinture.

L'alizarine pure, en suspension et dissolution dans l'eau distillée, ne se combine pas en teinture, d'une façon salutaire, aux mordants d'alumine et de fer. Pour obtenir des nuances vives et d'une pureté absolue, en même temps qu'un bain tiré d'une façon complète, il faut la présence dans l'eau d'un peu de carbonate de chaux.

L'emploi d'une eau légèrement calcaire est absolument indispensable pour l'obtention de teintures saturées; autrement, on n'obtient que des nuances ternes et maigres, qu'il est impossible d'aviver. Sur mordant d'alumine, les rouges obtenus avec de l'eau distillée sont d'une couleur lie de vin, maigres et mal unis. Sur mordant de fer, les violets sont également très faibles.

En présence d'une eau calcaire, au contraire, l'alizarine s'unit aux mordants d'une façon caractéristique.

Le carbonate de chaux en dissolution dans l'eau, à la faveur d'un peu d'acide carbonique (bicarbonate de chaux), est déplacé à froid très lentement par l'alizarine; il se combine en même temps que cette dernière au mordant d'alumine ou de fer pour former des alizarates doubles de chaux et d'alumine et fer. *On sait en effet que l'alizarine (dioxyanthraquinone), dont les groupes* OH *sont en ortho* et dans le voisinage du groupe CO, possède la fonction acide. Comme, en outre, c'est une fonction acide fixe, elle est susceptible de déplacer l'acide carbonique de ses combinaisons et s'unir aux terres alcalines. A chaud, l'acide carbonique est déplacé, et la combinaison métallo-calcaire devient d'autant plus intime que l'ébullition est plus prolongée. Le bain de teinture, qui est, au début, d'un rouge violacé, s'éclaircit de plus en plus et devient clair et limpide (à peine coloré) à la fin de l'opération.

Les mordants d'alumine prennent alors avec l'alizarine pure une belle nuance vive *rouge violacé*.

Les purpurines (anthra, flavo et isopurpurines) peuvent saturer les mordants d'alumine et de fer, sans le concours d'une eau calcaire; dans la pratique, cette teinture s'effectue en général dans des conditions différentes; il est nécessaire de changer la nature des eaux employées; on opère alors exactement les teintures avec toutes les marques d'alizarine, de la même façon que si on employait l'alizarine pure.

En général, les teintures en marque d'alizarines jaunâtres (purpurines) ne s'exécutent que sur mordant d'alumine pour obtenir des ponceaux. Sur mordants de fer, les nuances violettes obtenues sont sales et maigres et ne sont guère employées.

Les couleurs de purpurine sur alumine (ponceaux) résistent aussi bien, et quelquefois mieux, aux lessivages et savonnages, mais résistent moins longtemps à l'action du soleil, des intempéries et au blanchiment par les hypochlorites.

La présence d'un sel d'étain dans la laque alumino-calcaire de purpurine avive d'une façon considérable la nuance rouge-feu obtenue. Ce métal forme une laque triple stanno-alumino-calcaire, bien plus vive et plus solide au frottement ainsi qu'aux lessivages et savonnages.

L'action d'un sel d'étain sur la laque d'alizarine est moins manifeste; mais cependant la nuance est aussi avivée, plus jaunâtre ou moins violacée.

Les savonnages avivent énergiquement les nuances obtenues, soit avec toutes les marques d'alizarines. C'est l'opération connue en teinture

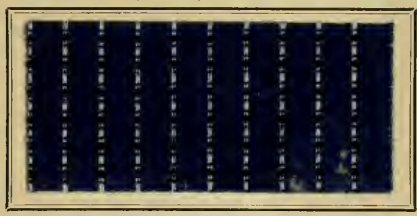
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Tome VIII. — N° 88 **CARTE D'ÉCHANTILLON N° 6** 1er Avril 1904.

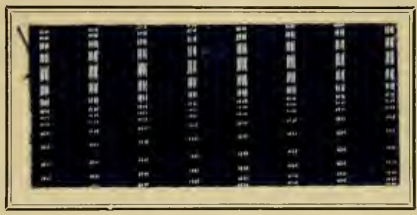
INDIGO PYROGÈNE. [*Société pour l'Industrie chimique*, Bâle.]

N° 37.— [illegible] (5 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène.**



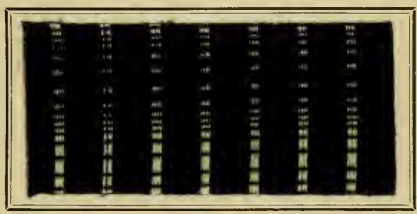
N° 38. — Fil teint comme N° 37.

N° 39.— 9 0/0 (4,5 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène teint sur fil à tricoter.**



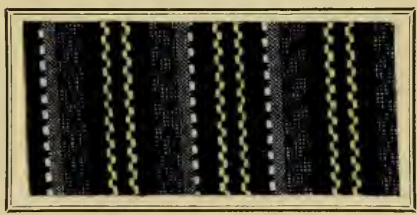
N° 40. — Fil teint comme N° 41.

N° 41. — 10 0/0 (5 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène.**



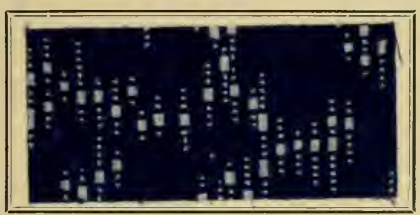
N° 42. — Fil teint comme N° 43.

N° 43. { 8 0/0 (4 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène.**
{ 2 0/0 (1,3 0/0). **Bleu pyrogène direct rougeâtre.**



N° 44. — Fil teint comme N° 45.

N° 45. { 16 0/0 (8 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène.**
{ 4 0/0 (2,6 0/0). **Bleu pyrogène direct rougeâtre**



N° 46. — 6 0/0 (3 0/0, bain continu). **Indigo pyrogène** teint sur jigger rongé au chlorate de soude.

sous le nom d'avivage. Nous avons vu plus haut l'essai hydrotimétrique d'une eau calcaire donnant de très bons résultats dans la teinture en alizarine.

Degré hydrotimétrique.....	25° hyd.
Carbonate de chaux par litre.	16 × 0 gr. 0103 = 0 gr. 165.
Acide carbonique par litre..	6° × 5 c.c. = 30 c.c. gaz.
Sels de chaux solubles.....	5°,5 hyd.
Sel de magnésie.....	2° hyd.

L'acétate de chaux peut, le cas échéant, remplacer le bicarbonate, l'alizarine déplaçant l'acide acétique pour former la laque calcaire. Ce dernier se répand dans le bain de teinture sans action nuisible.

La présence d'un peu d'acide stannique en pâte dans le bain de teinture, ainsi que d'un peu de sulforicinate, favorise l'épuisement du bain, et la fixation de l'alizarine sur le mordant se fait d'une façon plus intime et plus rapide. Après ébullition prolongée, on peut arriver à obtenir des bains résiduaires d'une limpidité complète, aussi clairs que de l'eau pure.

D'une façon générale, il n'y a pas de bons mordants simples, pour la solidité des nuances; il faut avoir recours à une association multiple de mordants métallo-calcaires; c'est le but que remplissent les divers sels métalliques associés aux mordants d'alumine pour la formation d'une laque solide d'alizarine.

Pour la teinture sur divers mordants et l'obtention de diverses nuances grand teint, c'est toujours l'alizarine pure que l'on doit employer et non les mélanges avec purpurines. Seule, elle donne une gamme intéressante.

Sur mordant d'alumine, des rouges et des roses; sur mordant de fer, des violets et lilas; sur mélange des deux, des puces et des paliacats; sur mordant de chrome, des grenats, etc.

Nous verrons dans la suite, à l'article teinture, les meilleures conditions à réaliser et les diverses associations des sels métalliques sur mordants favorables à l'obtention de nuances pures, intenses et brillantes.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Indigo pyrogène (*Ind. chim. Bâle*).

(*Ech. nos 32 à 46.*)

Ce colorant soufré se teint en bain de sulfure alcalin. On dissout le colorant avec le sulfure de sodium dans l'eau bouillante, en y joignant de l'huile (3 à 4 %). Après dissolution, on verse la solution dans le bain de teinture et on ajoute du sel marin (30 à 35 %); on fait bouillir le tout, entre la marchandise, teint pendant une heure à 90-95° C., exprime, puis entre immédiatement dans un bain de rinçage à 25-30° C., contenant 1-2 c. c. d'ammoniaque par litre.

On y laisse le coton pendant un quart d'heure, puis l'expose à l'air pendant une heure en employant des bâtons non recourbés sans tordre préalablement, et en ayant soin de changer une fois la position des bâtons, de sorte que la partie mouillée vienne à se trouver en dessus. Ceci fait, rincer trois fois à froid et aviver à 50-60° C. de la manière usuelle.

Dans le *bain continu*, il suffit de la moitié de la quantité initiale d'indigo pyrogène, de la même quantité de sulfure de sodium cristallisé ou de colorant (pouvant être augmentée d'un tiers) et de quantités proportionnellement réduites de sel, de soude et d'huile.

Le bain continu doit marquer (à froid) 3 ½, 4° ½ B.

Les teintures faites avec moins de 6 % d'indigo pyrogène (1er bain) ne demandent pas d'addition d'huile minérale.

Pour l'obtention de nuances foncées, on préférera, dans la plupart des cas, employer l'indigo pyrogène en mélange avec du bleu pyrogène direct rougeâtre. Alors sur vieux bain on réduit la quantité de l'indigo pyrogène à la moitié et à deux tiers celle du bleu pyrogène direct.

Le coton en écheveaux (chaîne et trame) pour les échantillons tissés 38, 40, 42, 44, a été teint de la même façon que les nos 37, 39, 41, 43, 45.

Le n° 46 a été teint sur le jigger avec 6 % (3 %) d'indigo pyrogène avec addition de 12 % (4 %) de sulfure de sodium cristallisable et de :

8 gr. soude calc.
2 — huile pour rouge turc. } Par litre de bain.
30 — sulfate de soude.

Teindre pendant une heure à 90-95° C.; exprimer et laisser oxyder par un court passage à l'air sur des roulettes; bien rincer et sécher.

Le tissu est ensuite rongé avec la couleur d'*enlevage* suivante :

90 gr. amidon;
370 c.c. eau;
100 gr. britishgum;
180 — chlorate de soude.

Cuire, puis ajouter :

100 — acide tartrique pulvérisé;
50 — acide oxalique;
50 c.c. eau.

Laisser refroidir, puis ajouter encore :

20 gr. ferrocyanure de potassium rouge;
40 c.c. eau.

Passer deux fois au Mather-Platt, laver, puis passer à l'eau à 50-60° C., contenant 10 c. m. de lessive de soude caustique à 40° B.; laver et savonner.

Cachous au soufre G et R et Corinthe au soufre B (*Actien-Gesell. Berlin*).

(*Éch. nos 47 à 49.*)

La teinture se fait avec 8 à 12 % de colorant, en bain bouillant renfermant :

5 % soude Solvay;
8 à 12 % sulfure de sodium crist.;
10 à 30 gr. par litre sel marin ou sulfate de soude crist.

Il faut teindre sur lissoirs recourbés, de manière que le fil reste toujours au-dessous de la surface du bain. Après teinture, on essore et lave à fond. Un fixage aux sels métalliques n'est pas indispensable, mais il augmente la solidité au lavage et à la lumière.

On arrive au premier résultat avec les sels de zinc. On teint 1/2 heure à froid avec :

3 à 5 % sulfate de zinc;
3 à 5 % acétate de soude.

La solidité à la lumière est aussi augmentée par un fixage au bichromate et au sulfate de cuivre, de 1/2 heure au bouillon, en présence d'acide acétique. La nuance est un peu ternie par ce traitement, tandis que le sel de zinc ne la modifie pas.

Le corinthe au soufre B sert à nuancer les deux cachous et permet de produire toute la gamme des tons, depuis le brun cachou jusqu'au brun foncé.

Les nouveaux colorants teignent le coton, le lin, le jute, etc., et conviennent aussi bien à la teinture de la bourre, du fil en écheveaux ou en cops, etc., qu'à celle des étoffes.

Rouge triazol 10 B (*K. Oehler*).

(*Éch. n° 50.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1904, t. **8**, n° 86, p. 43; n° 87, p. 79.

Violet triazol B (*K. Oehler*).

(*Éch. n° 51.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1904, t. **8**, n° 86, p. 43; n° 87, p. 79.

Bleu foncé thiogène 3 FC (*Meister Lucius & Brunning*).

(*Éch. n° 52.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1904, t. **8**; n° 85, p. 16 et n° 86, p. 78.

Rouge paranitraniline.

(*Éch. nos 53 à 56.*)

Voir l'article de M. Blondel dans le précédent numéro, p. 65.

Jaune indien FF (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 57.*)

Ce colorant acide jaune pour soie unit bien et possède les mêmes qualités de solidité que les anciennes marques de jaune indien ; en outre, il est plus soluble, d'une nuance plus pure et plus vive, d'une solidité supérieure au frottement et à l'eau. On teint, comme d'habitude, au bain de savon de grès, coupé à l'acide sulfurique. Ce jaune se laisse ronger au sel d'étain et à la poudre de zinc.

Ce colorant convient aussi très bien pour la teinture du cuir, soit tanné à l'écorce ou au sumac, soit chromé. Pour le premier, la teinture au plongé se fait de la manière suivante : La peau, bien foulonnée, est manœuvrée environ 10 minutes dans la solution colorant à 45° ; pour 2 peaux et 6 litres de bain, on emploiera :

20 gr. jaune indien FF ;

ou 8 — jaune indien FF;
12 — brun havane S;
1 — noir naphtol B;

et 4 à 5 c.c. acide sulfurique ;

ou 10 à 15 — acide acétique 30 %,

ou enfin 10 à 15 gr. bisulfite de soude.

Avec ces proportions, on peut teindre au plongé, au tourniquet ou au turbulent indifféremment.

La teinture à la brosse se fait avec 6 à 12 gr. de colorant et 10 c. c. d'acide acétique par litre d'eau.

Pour le cuir chromé, on désacidule les peaux, puis les nourrit dans le turbulent à 50-60° avec une émulsion grasse. On rince, laisse égoutter et teint avec :

1500 gr. jaune indien FF;
500 — brun havane S;

ou 600 gr. jaune indien FF;
1200 — brun havane S;
60 — Noir naphtol B.

avec addition de :

100 gr. ammoniaque;
80 à 100 lit. eau.

La teinture se fait 1/2 heure à 50-60°, puis on ajoute :

200 à 250 c. c. acide sulfurique;
10 lit. eau;

et teint encore 10 minutes.

Ces proportions s'entendent pour 100 k. de peaux. Il est bon aussi d'ajouter directement au bain, au début de la teinture, la décoction de 3 à 4 k. de feuilles de sumac pour faciliter la préparation ultérieure du cuir.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Tome VIII. — N° 83 CARTE D'ÉCHANTILLON N° 7 1er Avril 1904.

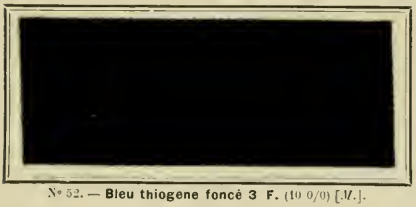
N° 47. — **Cachou au soufre G.** (15 0/0) [*A.*].

N° 48. — **Cachou au soufre R.** (15 0/0) [*A.*].

N° 49. — **Corinthe au soufre B.** (8 0/0) [*A.*].

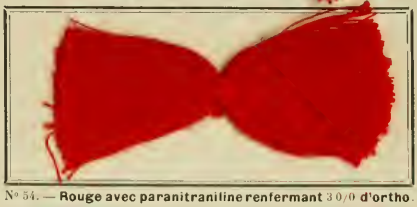
N° 50. — **Rouge Triazol 10 B.** (2,5 0/0) [*O.*].

N° 51. — **Violet Triazol B.** (2,5 0/0) [*O.*]



N° 52. — **Bleu thiogène foncé 3 F.** (10 0/0) [*M.*].

N° 53. — **Rouge avec de la paranitraniline au soufre.**

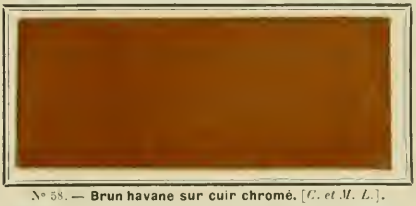


N° 54. — **Rouge avec paranitraniline renfermant** 3 0/0 **d'ortho.**

N° 55. — **Rouge avec paranitraniline renfermant** 6 0/0 **d'ortho.**

N° 56. — **Rouge avec paranitraniline renfermant** 100 0/0 **d'ortho.**

N° 57. — **Jaune Indien F. F. sur soie.** (2,5 0/0) [*C. et M. L.*]



N° 58. — **Brun havane sur cuir chromé.** [*C. et M. L.*].

Brun havane S (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n° 58.*)

Ce colorant acide pour cuir peut remplacer les colorants basiques de nuance analogue et, en combinaison avec le jaune indien et la phosphine acide, permet d'obtenir tous les tons de bruns (tan, havane, tabac); pour des nuances très foncées, on y ajoute un peu de noir naphtol B.

Sur cuir tanné à l'écorce et au sumac, on emploiera pour 2 peaux et 6 litres de bain, 4 à 5 c. c. d'acide sulfurique ou 10 à 15 c. c. d'acide acétique 30 %, et suivant la nuance à obtenir :

1° 15 gr. brun havane S.

2° 12 gr. brun havane S;
8 — jaune indien G.

3° 16 gr. brun havaue S;
4 — jaune indien R;
1 — noir naphtol B.

On manœuvre les peaux environ 10 minutes à 45°.

Pour la teinture à la brosse, on compte, pour chaque litre d'eau, de 6 à 12 gr. de colorant; il est bon d'ajouter 10 c. c. d'acide acétique. Il est préférable de donner plusieurs couches sur une peau mouillée qu'une seule sur une peau sèche.

Sur cuir tanné au chrome, on emploiera pour 100 k. de marchandise :

1° 1 k. brun havane S.

2° 750 gr. brun havane S;
500 — jaune indien G.

3° 1 k. brun havane S;
150 gr. jaune indien R;
75 — noir naphtol B.

Le cuir est débarrassé de son acide, nourri dans le turbulent avec une émulsion grasse alcaline, à 50-60°, puis rincé et égoutté. On teint alors dans la cuve montée avec :

80 à 100 lit. eau;
100 c. c. ammoniaque;

pendant 1/2 heure à 50-60°, puis on ajoute :

200 à 250 c. c. acide sulfurique;
10 lit. eau;

et on laisse écouler le bain après 10 minutes environ.

Pour mieux fixer les colorants acides, on pourra ajouter une décoction de 3 à 4 k. de feuilles de sumac au bain de teinture, dès le début de l'opération.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 2 mars 1904.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Oscar Alliston, Félix Binder, Léon Bloch, Jos. Dépierre, G. Jæglé, Ern. Kelter, Henri de Niederhæusern, Emilio Nœlting, Paul Richard, Henri Schmid, Cam. Schœn, Gust. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Charles Vaucher, Ch. Weiss, Eug. Wild, Georges Wyss, Louis Zuber, Ferd. Oswald. Total : 20 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Mordançages en étain, fer et alumine sur soie. — M. Léon Bloch lit son rapport sur les travaux de M. P. Heermann, qu'il a contrôlés en certaines parties par des expériences. Le rapporteur, jugeant que l'étude du concurrent dénote une somme d'efforts dignes d'une récompense, propose de lui attribuer une médaille d'argent. — Le Comité se rallie à cette manière de voir et vote une médaille d'argent en faveur de M. Heermann, ainsi que l'insertion au *Bulletin* du rapport de M. Bloch.

Bronze des cloches de Soultzmatt et de Zellenberg. — M. Nœlting a chargé M. M. Battegay, assistant à l'École de chimie, de l'analyse de ces métaux. Voici le rapport de M. Battegay :

Analyse du bronze des cloches de :

Zellenberg (1410) :	Étain.....	18,7
—	Cuivre.....	81,3
Soultzmatt (1370) :	Étain.....	21,1
—	Cuivre.....	78,9

Ces bronzes ne contiennent pas d'autres métaux.

Demi-réserve sur mordant tannin-émétiqué. — M. Cam. Favre, n'ayant relevé aucune antériorité aux plis cachetés de M. Bourry, conclut à la publication de ces plis au *Bulletin* suivis de son rapport. — (Approuvé).

Affaiblissement du coton par les acides sous l'influence de l'air chaud et du vaporisage. Mesures dynamométriques. — M. Albert Scheurer présente l'ensemble d'un travail dont les différentes parties ont été lues au Comité et en séance, et dont l'impression a été votée au cours des séances générales des 26 septembre 1900 et 24 avril 1901. L'auteur, jugeant ces notes incomplètes, les avait retirées pour contrôler certains résultats et pour les remanier. Elles sont aujourd'hui en état de paraître au *Bulletin*.

Flavonols. Leur synthèse par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique. — Pli N° 1427 du 7 novembre 1903, par MM. Kostanecki et Lampe.

Synthèse de la fisétine. — Pli cacheté N° 1451 du 30 janvier 1904, par MM. Kostanecki, Lampe et Tambor.

Ces deux plis sont renvoyés à l'examen de M. Nœlting.

Blanchiment du coton. Moyen d'enlever les taches de graisses minerales. — Concours aux prix.

L'auteur propose un mélange de « Monopolseife » et de tétra-chlorure de carbone.

On applique et frotte ce mélange sur la tache de graisse.

Tous les industriels connaissent les propriétés détachantes d'un mélange de savon et de benzine ou de tout autre hydrocarbure. Ce n'est pas un topique qu'il faut trouver : c'est un corps à ajouter aux lessives de blanchiment et dont il faut imprégner toute la marchandise, celle qui est tachée aussi bien que celle qui ne l'est pas. Cette question a déjà reçu des éclaircissements au procès-verbal de la séance du 3 février 1904.

Le travail portant pour devise : « Vereinige Gutes mit Gutem » ne répond pas aux exigences du prix N° 40, qui dit : « Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question. » — Le renvoi aux archives est prononcé.

Colorants nouveaux pour laine. — Pli cacheté N° 1079, déposé par M. Prud'homme le 30 janvier 1899.

M. E. Nœlting donne lecture du rapport suivant concernant ce dépôt :

Messieurs,

Vous m'avez chargé d'examiner un pli cacheté de M. M. Prud'homme sur de nouveaux réactifs des aldéhydes et sur des séries de nouveaux colorants.

Les réactions de M. Prud'homme sont entièrement nouvelles et fort intéressantes; je vous propose, en conséquence, de demander l'insertion du pli au *Bulletin*.

En faisant réagir la formaldéhyde et la benzaldéhyde sur la fuchsine diazotée décolorée par l'hydrosulfite, M. Prud'homme a obtenu, dans le premier cas, un colorant violet ; dans le second, un bleu. J'ai répété l'expérience de M. Prud'homme et j'ai appliqué sa réaction à toute une série d'aldéhydes que j'avais à ma disposition. La réaction a eu lieu dans tous les cas. Ainsi, avec les trois nitrobenzaldéhydes, les trois oxybenzaldéhydes, la *m.*-toluylaldéhyde, la *p.*-chlorobenzaldéhyde, l'*o.*- et *p.*-amidobenzaldéhyde, l'*o.*-sulfobenzaldéhyde, l'aldéhyde protocatéchique, la vanilline, l'isovanilline, la méthylvanilline, le piperonal, la phénylacétaléhyde, il s'est formé des colorants bleus analogues à celui de la benzaldéhyde.

Le Comité se range à l'avis du rapporteur, et vote l'impression du pli au *Bulletin*.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

INDIGO (Fabrication de l'), par M. C. RAWSON *J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1904, p. 35.

L'auteur contredit certains des faits énoncés par M. Bréaudat, et en particulier celui-ci, à savoir que l'indigo naturel, pris immédiatement après sa préparation et desséché rapidement à l'étuve, se montre de 15 à 18 % plus riche en indigotine que l'indigo séché lentement à l'air, comme cela se pratique actuellement. M. Bréaudat aurait constaté que les moisissures ne détruisent pas l'indigotine de l'indigo et attribue la différence de titre, observée entre un indigo récent et le même indigo après trois mois de dessiccation, à la présence de combinaisons organo-métalliques agissant sur le permanganate de potasse, employé pour le titrage, et qui perdent par la dessiccation lente leur solubilité dans l'acide sulfurique (1).

M. Rawson et ses élèves ont essayé des milliers d'échantillons d'indigo de l'Inde, sortant directement de la presse ou séché lentement, et n'ont jamais trouvé une perte, apparente ou réelle, de la matière colorante. Au contraire, l'indigo séché lentement à la manière ordinaire montrait toujours un pourcentage en indigotine un peu plus élevé que le même indigo séché rapidement et par des moyens artificiels, au sortir même de la presse. Quand on entre dans les séchoirs d'une fabrique d'indigo, on est frappé de la quantité de moisissures diverses qui s'étalent sur les pains d'indigo, ainsi que de la grande quantité d'ammoniaque renfermée dans l'air. L'indigotine étant un corps fortement azoté, on serait porté à croire que l'ammoniaque provient de sa décomposition partielle : il n'en est rien. Mais une partie des impuretés qui accompagnent toujours l'indigo naturel se décompose avec production d'ammoniaque et d'acide carbonique. Il en résulte que l'indigo séché lentement aux séchoirs pèse moins que quand il a été séché rapidement, mais il a un pourcentage plus élevé en indigotine. Le rendement réel en indigotine reste le même.

Par exemple, deux échantillons furent prélevés au centre de la masse soumise à la presse : l'un fut séché à l'air libre et l'autre au séchoir. Le premier renfermait 39,5 % de matière sèche, contenant 58,8 % d'indigotine.

Le second resta au séchoir du 11 août au 9 novembre et fut à la fin séché à l'air libre : il renfermait 38,3 % de matière sèche et 60,4 % d'indigotine. On aura donc pour la teneur en indigotine des deux pains pris humides au sortir de la presse :

$$39{,}5 \times \frac{58{,}8}{100} = 23{,}22, \text{ et } 38{,}3 \times \frac{60{,}4}{100} = 23{,}13.$$

R.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 357. A la fin de son travail, M. Bréaudat annonce que ces combinaisons contiennent une substance azotée indigogène, dont il a appris à extraire l'indigo.

ANTHRAHYDROQUINONE (1.2) (Transformation de l') en alizarine, par M. K. LAGODZINSKI *Berl. Ber.*, 1903, p. 4020).

L'anthrahydroquinone (1.2) se prépare en réduisant l'anthraquinone (1.2), en suspension dans l'acide acétique, au moyen de la poudre de zinc. Elle se présente sous la forme d'écailles jaune verdâtre, aisément solubles dans les dissolvants organiques et fondant à 131° avec décomposition partielle. L'anhydride acétique transforme l'anthrahydroquinone (1.2) en dérivé diacétylé du dihydroxyanthracène (1.2), fondant à 145°. Ce dernier corps, traité par un mélange d'acide chromique et d'acide acétique, donne de la diacétylalizarine, que les alcalis saponifient facilement. L'alizarine est mise en liberté par un acide.

CHLORANILE (Nouvelle méthode de préparation du), par MM. O. WITT et S. TOECHE-MITTLER *Berl. Ber.*, 1903, p. 4390).

Une solution de *p.*-nitraniline dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud est additionnée de la

quantité théoriquement nécessaire de chlorate de potasse en solution chaude : il se forme la dichloro-*p*.-nitraniline **1.2.6.4**, avec un rendement de 87 % du rendement théorique. On la purifie par cristallisation dans l'acide acétique glacial ou dans un mélange d'acide acétique et d'alcool. La réduction du corps s'opère au moyen de l'étain en grenaille et de l'acide chlorhydrique concentré, et donne la dichloro-*p*.-phenylénediamine **2.6**, dont la solution, fortement acide et bouillante, est traitée directement par un excès de chlorate de potasse. Le chloranile ainsi obtenu fond à 268-270°; recristallisé dans le toluène, il est pur et fond à 285-286°. Le rendement est de 90 % du rendement théorique.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Préparation de colorants du) au moyen du bromure de diméthylaminophénylmagnésium, par MM. **P. EHRLICH** et **F. SACHS** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 4296).

On fait réagir pendant quelques minutes un mélange de magnésium en poudre et de bromure d'éthyle en solution éthérée : on décante et ajoute une solution éthérée de bromhydrate de diméthylaniline. La solution de bromure de diméthylaminophénylmagnésium ainsi obtenue, mélangée à une solution éthérée de la cétone de Michler, donne un précipité brun-jaune qui, traité par l'acide acétique, donne l'hexaméthyltriaminotriphénylcarbinol (violet hexaméthylé).

Avec la benzophénone, on obtient le diméthylaminotriphénylcarbinol, qui est rouge-orange en solution acétique.

Deux molécules de bromure de diméthylaminophénylmagnésium et 1 molécule d'un éther d'acide aromatique (éthyl benzoate, éthyl naphtoate, etc.) donnent le vert malachite ou ses homologues.

Avec une molécule de diméthylaminobenzaldéhyde, on obtient, après avoir acidifié à l'acide acétique, l'hydrol bleu de la cétone de Michler $[(CH^3)^2N.C^6H^5]^2.CH.OH$. Avec les dérivés de la benzophénone, qui renferment un groupe cétonique dans un noyau cyclique, comme la xanthone, la fluorénone ou l'acridone, le composé ne réagit que faiblement ou pas du tout. C'est ainsi que la sulfone de la cétone de Michler, bien que réagissant facilement avec le bromure de phénylmagnésium pour donner un colorant analogue au vert malachite, réagit beaucoup plus difficilement avec le bromure de diméthylaminophéhylmagnésium.

a.

ACIDE CACHOUTANNIQUE, par M. **E. RIDENOUR** (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1904, p. 15).

Le cachou en poudre est traité par l'acétone : la solution est évaporée à siccité et le résidu repris par l'eau bouillante. On laisse refroidir et ajoute de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La solution filtrée est agitée avec de l'éther pour enlever la catéchine, et le tannin est enlevé par des traitements successifs à l'éther acétique, qui est récupéré. On dissout le résidu dans l'eau, la solution est étendue jusqu'à cessation de tout précipité, filtrée et agitée avec de l'éther acétique. Ce traitement alternatif est répété jusqu'à ce que le tannin soit complètement soluble dans l'eau. On le dissout alors dans un mélange d'alcool et d'éther : on filtre, évapore à siccité sous pression réduite, et obtient finalement le tannin à l'état poreux.

Le tannin du cachou, ainsi obtenu, est brun-rougeâtre, complètement soluble dans l'eau et l'alcool. L'éther, qui renferme de l'alcool et de l'eau, le dissout, mais l'éther absolu ne le dissout que très peu. Ce tannin donne avec les sels ferriques des précipités verts (*J. Franklin, Inst.*, 1903, p. 417).

R.

ACIDE CARBONIQUE (Action de l') sur les solutions d'aniline en présence de nitrites, par M. **L. MEUNIER** (*Comptes Rendus*, 1903, p. 1264).

Quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution aqueuse de 2 molécules d'aniline et de 1 molécule de nitrite de sodium, toute l'aniline est transformée en diazoaminobenzène. Si l'on emploie le nitrite d'argent au lieu de celui de sodium, le diazoaminobenzène qui se forme est converti immédiatement en son sel d'argent $C^6H^5N^2.NAg.C^6H^5$.

La formation de diazoaminobenzène dans les solutions aqueuses étendues d'aniline et de nitrite de sodium est due à l'action de l'acide carbonique et n'a pas lieu, si l'on emploie de l'eau bouillie récemment.

R.

BLANCHIMENT

EAU OXYGÉNÉE et peroxyde de sodium, par M. **G. WACHTEL** (*Färber Zeitung*, 1904, p. 58).

L'auteur ne croit pas que, même en admettant une teneur de 95 % pour le peroxyde de sodium commercial, ce corps puisse lutter avec l'eau oxygénée. Tout d'abord, il faut remarquer que l'emploi du peroxyde de sodium nécessite des précautions spéciales et une main-d'œuvre assez compliquée et coûteuse. La dissolution dans l'eau ne doit se faire que par quantités restreintes, sous peine d'accidents. La solution de peroxyde de sodium, simplement additionnée d'acide sulfurique, ne saurait être employée pour la soie, à laquelle elle ne donne aucun brillant, aucun lustre. Il faut avoir recours au sulfate de magnésie, qui donne naissance à du sulfate de soude, à de l'eau oxygénée et à divers peroxydes de magnésie. Mais ce mélange doit être rendu acide par l'acide sulfurique, dont il faut environ 40 % du poids du sulfate de magnésie mis en œuvre.

Le calcul des quantités d'oxygène actif, fournies par l'eau oxygénée et le peroxyde de sodium, donne les nombres suivants.

100 lit. d'eau oxygénée à 10 volumes donnent 1 000 lit. d'oxygène actif, pesant 1 k. 430. D'autre part, 100 k. de peroxyde de sodium à 92 % de Na^2O^2 renferment 18 k. 871 d'oxygène actif, se réduisant à 17 k. 928, si l'on admet une perte de 5 %. Le peroxyde de sodium n'est donc qu'environ 12 fois 1/2 plus fort que l'eau oxygénée à 10 volumes, ou bien 8 k. de peroxyde de sodium à 92 % équivalent à 100 k. d'eau oxygénée à 10 volumes.

Mais l'expérience acquise récemment mène à réduire en chiffres et à ne considérer le peroxyde de sodium que comme 11 fois plus fort que l'eau oxygénée. Il faut employer au moins 9 k. 1 du premier contre 100 k. du second, ce qui correspond à une valeur réelle de 83,3 % de la valeur théorique.

1 000 lit. de liqueur de blanchiment au peroxyde de sodium, dit à 1 %, coûteront (1) :

	Marks.
10 k. peroxyde de sodium à 2 mk. 50.....	25,00
30 — sulfate de magnésie à 8 marks.....	2,40
13 — acide sulfurique 66° à 7 mk. 25.....	0,95
Main-d'œuvre.....	2,50
	30,85

1 000 lit. d'eau oxygénée, renfermant la même quantité d'oxygène actif, se prépareront avec 875 lit. d'eau et 125 k. d'eau oxygénée à 10 volumes, valant 21 marks les 100 k. soit 26 mk. 25, ce qui donne une différence de 4 mk. 60 en faveur de l'eau oxygénée.

Si l'on admet que le peroxyde de sodium ne vaut que onze fois l'eau oxygénée, il faudra, au lieu de 10 k. en prendre 11,38, ce qui augmente le coût de 3 mk. 45, et, en comptant pour le surcroît de sulfate de magnésie et d'acide sulfurique correspondant 0 mk. 45, on arrive à un excédent de 8 mk. 50 en faveur de l'eau oxygénée, qui se trouve, à égalité d'oxygène actif, revenir 32,4 % moins cher que le peroxyde de sodium.

R.

CHLORE ÉLECTROLYTIQUE (Prix de revient du), par M. **FRAASS** (*Färber Zeitung*, 1904, p. 70).

L'assertion, que le chlore électrolytique revient plus cher que le chlore provenant du chlorure de chaux, n'est rien moins qu'exacte. Avec les bons appareils, le premier revient beaucoup meilleur marché que le second.

L'utilisation complète du sel de l'électrolyseur dépend de la concentration de la solution de sel employée, ainsi que de la teneur en chlore actif de la liqueur décolorante obtenue. Chaque litre de celle-ci correspond à 1 lit. de celle-là. Si un appareil donne, avec une solution à 5,6 % de sel, une liqueur décolorante à 3 gr. de chlore par litre, la dépense de sel est de 65 gr. ou de 22 k. par k. de chlore. Si un autre appareil donne, avec une solution à 10 % de sel, une liqueur décolorante à 20 gr. de chlore par litre, la dépense de sel est de 100 gr., ou de 5 k. par k. de chlore.

Avec les électrolyseurs du système Schuckert, par exemple, le calcul du prix de revient se fera ainsi :

500 k. de marchandise nécessitent 2 000 lit. de liqueur décolorante, renfermant de 2,5 à 2,7 de chlore actif au litre, soit 5 à 5 k. 4 de chlore. L'appareil Schuckert produit cette quantité de chlore avec 40 ampères et 110 volts, en 8 à 9 heures, avec une solution de sel à 10 %; la liqueur décolorante renferme 20 gr. de chlore au litre. La dépense de sel est donc de 29 k. au maximum. D'où :

	Marks.
29 k. sel à 2 mk. 2.....	0,64
40 amp. × 110 volt × 9 heures = 39.6 kilowatts-heures = 60 cheval-heures...	1,98
(1 cheval-heure = 3 mk. 3 avec du charbon à 15 marks la tonne.)	
L'appareil Schuckert vaut 2 500 marks.	
Amortissement 250 marks : par jour.....	0,83
Assurances 40 % sur 2 500 marks : par jour..	0,33
Acide sulfurique, 2 litres.....	0,10
	3,88

Pour 500 k. de marchandise, le blanchiment au chlorure de chaux nécessite 2 000 lit. de liqueur de 1 ½ à 1 ¾ degré B., correspondant à 42 k. de chlorure de chaux à 32 %, et 10 lit. d'acide sulfurique, dont le prix est supérieur à celui de 3 mk. 88 donnés par le blanchiment électrolytique, même dans le cas de prix très bas pour le chlorure de chaux.

R.

(1) 1 Mark = 1 fr. 25.

TEINTURE

TANNIN (Détermination du) sur les fibres, par M. **A. MENGER** (*Färber Zeitung*, 1903, p. 435).

Le procédé ordinaire consiste à traiter la fibre par l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition, à agiter la solution avec de l'éther ou de l'éther acétique, à évaporer le dissolvant, et à traiter le résidu par une solution d'alun de fer et d'ammoniaque, qui produit une coloration noire verdâtre ou bleuâtre.

Ce procédé n'est pas infaillible et l'auteur en a cherché un autre basé sur la réaction du tannin en présence des alcalis. Quand on fait bouillir avec de la soude caustique un échantillon mordancé en tannin, elle se colore en rouge jaune ; cette coloration, stable à froid, disparaît par la chaleur. On pourrait objecter qu'une semblable coloration peut provenir de la matière colorante fixée par le tannin, mais l'auteur, quel que fût le colorant en présence, est arrivé à déterminer nettement le tannin, en comparant la solution, faite avec de la soude très étendue, à froid et à chaud. Dans le cas des colorants basiques, qui est le plus commun, la question ne se pose même pas, car les bases, précipitées par la soude, sont incolores ou fort peu colorées.

Pratiquement, on traite un petit fragment de l'échantillon à essayer, avec une solution bouillante de soude à 5 ou 10 %; on décante et partage le liquide en deux parties, dont l'une est refroidie, pendant que l'autre est portée à l'ébullition. Si la fibre renfermait du tannin, et s'il n'y a pas de colorants étrangers en présence, la solution froide est franchement rouge et la solution chaude incolore ou faiblement jaunâtre.

Il ne faut laisser la fibre au contact de la soude que le moins de temps possible, sans quoi la coloration rouge perd sa sensibilité, et il n'y a plus de différence entre la solution froide et la solution chaude. Seul l'acide gallotannique jouit de cette propriété : l'acide cachoutannique communique bien une coloration rouge à la soude, mais elle est identique à froid et à chaud.

R.

SOIE CHARGÉE (Couleurs solides au lavage sur), par M. **ED. HARTER** (*Färber Zeitung*, 1903, p. 436).

Les couleurs d'alizarine, fixées par l'intermédiaire des mordants sur la soie, donnent des laques remarquablement solides au savon, à la lumière et à l'air. Mais l'emploi des colorants à mordants est subordonné à la condition que la soie ne soit pas *chargée*. Il est complètement impossible, par exemple, de produire un rouge à l'alizarine, nourri et vif, sur de la soie chargée à l'étain, car l'oxyde d'étain, combiné à l'acide silicique et à l'acide phosphorique, en présence d'alumine, ne donne sur soie que des laques laides et pauvres.

Par contre, les couleurs diamine vont bien sur soie chargée à l'étain et donnent des couleurs solides. Si l'on veut produire un cardinal, pour lequel on n'exige pas une solidité au lavage particulière, on y

arrivera avec les écarlates diamine B et 3 B. On obtiendra des rouges solides au lavage et à la lumière avec le rouge diamine solide, traité après coup par le fluorure de chrome. Enfin, pour des rouges absolument solides au lavage, comme ceux qui sont destinés à la broderie et à la passementerie, on emploiera sur soie chargée la primuline, qu'on diazotera et copulera. On teint en primuline en présence d'un peu d'acide acétique, lave, diazote à froid avec la nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique et développe avec le β-naphtol ou un mélange de ce corps et de phénol. Pour obtenir des rouges foncés ou des bordeaux, on se sert de l'α-naphtol ou d'un mélange des deux naphtols.

Pour les nuances jaunes délicates on emploie la Thioflavine S ou le jaune diamine FF. Le jaune d'or s'obtient en teignant en primuline, diazotant et ajoutant de la soude ou du phénol sodé, ou un mélange de ce dernier et de résorcine ; on arrive ainsi à obtenir des jaunes et des bruns.

On peut encore employer sur soie chargée toutes les couleurs diamine dont la solidité est accrue par un traitement en sels métalliques : sulfate de cuivre, bichromate de potasse, fluorure de chrome, etc.

On obtiendra des noirs sur soies chargées au moyen des différents noirs diamine et diaminogènes. Les couleurs au soufre, et en particulier les noirs immédiats, peuvent s'appliquer sur soie chargée. Avec un mélange de noir immédiat et de bleu immédiat, on peut produire sur soie chargée des bleus-marine. Avec le bleu immédiat direct OD, employé seul, on obtient de beaux bleus-marine, plus pleins que les bleus d'alizarine : la nuance de ce dernier se fait au moyen de l'indone immédiat.

R.

ACIDE FORMIQUE (Emploi de) dans la teinture des colorants acides, par MM. **A. GREEN** et **A. STEVEN** (*J. of Soc. Dyers and Colourists*, 1904, p. 6).

La teinture de la laine dans les tissus mixtes, laine et coton, au moyen des colorants acides, en présence d'acide sulfurique, peut amener l'affaiblissement du coton. Cet accident est d'autant plus à craindre que, malgré les lavages, la laine retient toujours énergiquement de l'acide. Pour l'éviter, dans la pratique, on a remplacé, surtout pour la teinture des noirs, l'acide sulfurique par l'acide acétique. Mais celui-ci donne des teintures moins solides à l'eau et à la sueur et rappliquant plus facilement sur la marchandise blanche.

Les auteurs ont cherché à remplacer l'acide acétique par l'acide formique, dont l'acidité est plus grande, et qui se vend aujourd'hui industriellement (*R. G. M. C.*, 1903, p. 103), au même prix que l'acide acétique, équivalent pour équivalent. Différentes séries d'essais furent faits, comparativement avec les acides sulfurique, acétique et formique.

Série I (*Noirs acides*).

Les colorants employés étaient :

Noir naphtylamine (Cassella)	5 %
— — 6 B	5 —
— naphtol 3 B	5 —
Nérol 4 B ext. (Berl. Ges)	4 —
Noir azo-acide 3BL (M. L. B.)	5 —
— azo-mérinos B (Cassella)	5 —

Les teintures furent faites avec 1 lit. d'eau et 10 gr. de laine et :

S. — 2 % acide sulfurique et 10 % SO^4Na^2.
A. — 4 — acide acétique crist.
F. — 4 — acide formique 80 %.

Épuisement du bain.

Bain S.	*Bain A.*	*Bain F.*
Épuisement presque complet.	Reste généralement beaucoup de colorant dans le bain.	Épuisement presque complet, plus complet même qu'avec le bain S.

Dans tous les cas, les teintures avec l'acide formique étaient plus pleines qu'avec l'acide acétique, et légèrement plus pleines qu'avec l'acide sulfurique et le sulfate de sodium. Avec le noir azo-acide et le noir azo-mérinos, la différence d'intensité des nuances obtenues avec l'acide formique et l'acide acétique était considérable.

Pour évaluer la solidité à l'eau chaude, 5 gr. de laine de chaque essai furent mis dans 1 lit. d'eau bouillante, qu'on laissa se refroidir lentement en une demi-heure.

Les échantillons furent alors retirés, et l'intensité de la coloration de l'eau évaluée pour chaque essai.

Colorants.	*Bain S.*	*Bain A.*	*Bain F.*
Noir naphtylamine S	Léger dégorgeage.	Très fort dégorgeage.	Léger dégorgeage.
— 6 B	Eau à peine teintée.	Id.	Eau à peine teintée.
Nérol 4B	Rien.	Fort dégorgeage.	Rien.
Noir naphtol	Id.	Id.	Léger dégorgeage.
Noir azo-acide	Léger dégorgeage.	Id.	Id.
Noir azo-mérinos	Id.	Id.	Id.

Les teintures à l'acide formique résistent donc beaucoup mieux que celles qui ont été faites avec une quantité équivalente d'acide acétique. Après le traitement à l'eau bouillante, les échantillons se classeront ainsi : les teintures avec le nérol, les noirs naphtylamine 6 B et naphtol montraient une légère différence d'intensité, variable avec les trois bains acides, mais l'avantage restant au bain F. Pour les autres colorants noirs, la nuance avec l'acide formique était beaucoup plus intense qu'avec l'acide acétique et un peu plus qu'avec l'acide sulfurique.

Série II (*Rouges acides*).

Les colorants employés étaient :

Écarlate 3R (M. L. B.)	2 %
Ponceau S (Berl. Ges.)	2 —
Azo-carmin B (Badische)	2 —
Ecarlate palatin A (Badische)	2 —
Rouge acide de Biebrich 4B (Kalle)	2 —
Crocéine brillante MOO (Cassella)	2 —

10 gr. de laine étaient teints dans 1 lit. d'eau, avec les mêmes proportions des trois acides que

dans la série I. Les quantités de couleur restant dans le bain de teinture ou dans le bain d'eau bouillante, destiné à mesurer la solidité à l'eau de chaque colorant, étaient évaluées au colorimètre.

Epuisement du bain, évalué par le colorant restant en % du colorant employé.

Colorants.	Bain S.	Bain A.	Bain F.
Écarlate 3R	3 %	3 %	0
Ponceau S	0	0	0
Azo-carmin B	20 —	25 —	5 %
Écarlate palatin A	10 —	10 —	0
Rouge acide de Biebrich 4B	15 —	20 —	0
Crocéine brillante MOO	5 —	8 —	0

Dans tous les cas, l'épuisement du bain est beaucoup plus grand avec l'acide formique qu'avec l'acide acétique ou l'acide sulfurique, bien que ce dernier soit un peu plus avantageux que l'acide acétique.

Dégorgeage à l'eau bouillante, évalué en % du colorant employé.

5 gr. de chaque essai furent mis dans 1 lit. d'eau bouillante, qu'on laissa se refroidir à 90° en une demi-heure.

Colorants.	Bain S.	Bain A.	Bain F.
Écarlate 3R	2 %	40 %	10 %
Ponceau S	0	10 —	0
Azo-carmin B	8 —	30 —	12 —
Écarlate palatin A	4 —	40 —	12 —
Rouge acide de Biebrich 4B	6 —	44 —	14 —
Crocéine brillante MOO	4 —	40 —	7 —

La résistance à l'eau bouillante est maxima avec l'acide sulfurique.

L'acide formique est peu inférieur à celui-ci et bien supérieur à l'acide acétique.

Intensité des nuances avec les bains S, A et F.

Colorants.	Après teinture.	Après l'eau bouillante.
Écarlate 3R	F beaucoup plus plein que A et un peu plus que S.	F beaucoup plus plein que A, et plutôt plus plein que S.
Ponceau S	Peu de différence.	F beaucoup plus plein que A.
Azo-carmin B	F beaucoup plus plein que A et un peu plus que S.	F beaucoup plus plein que A et plutôt plus plein que S.
Écarlate palatin A	Id.	Id.
Rouge acide de Biebrich 4B	F beaucoup plus plein et plus vif que A, plutôt plus plein que S.	F beaucoup plus plein que A et presque identique à S.
Crocéine brillante MOO	S et F plutôt plus pleins que A	S et F beaucoup plus plein que A.

Série III (*Colorants divers*).

Les colorants employés étaient :

Violet formyle S4B (Cassella)	2 %
Jaune de quinoléine (Badische)	2 —
Vert brillant SF (Badische)	2 —
Cyanol extra (Cassella)	2 —
Bleu lanacyle 2B (Cassella)	2 %
Orangé II (M. L. B.)	2 —

La teinture fut faite comme pour les séries I et II. L'épuisement du bain fut, dans tous les cas, le plus complet avec l'acide formique, et le moins avec l'acide acétique.

Dégorgeage à l'eau bouillante.

Colorants.	Bain S.	Bain A.	Bain F.
Violet formyle	0	10 %	0
Jaune de quinoléine	16 %	32 —	18 %
Vert brillant	5 —	30 —	5 —
Cyanol extra	26 —	40 —	40 —
Bleu lanacyle	0 —	25 —	0
Orangé II	10 —	40 —	18 —

Ces résultats concordent avec ceux des deux premières séries.

Avec la majorité des colorants essayés, le dégorgeage dans l'eau bouillante a été considérable, même dans le cas de l'acide sulfurique. Il faut remarquer que l'eau employée pour toutes les opérations était de l'eau de Leeds : avec l'eau distillée, le dégorgeage est beaucoup plus faible, résultat curieux, étant donné que l'eau de Leeds est très peu dure. Les auteurs sont d'avis que, pour évaluer la solidité à la sueur et au porter en général, il vaut mieux employer de l'eau renfermant de petites quantités de sels minéraux que de l'eau distillée. On sait, en effet, que la sueur renferme des quantités considérables de sels, minéraux et organiques, qui ont probablement une grande influence sur le dégorgeage. La durée des lavages, surtout si l'eau renferme du carbonate de calcium, aura une grande importance, car on neutralise plus ou moins l'acide retenu par la laine après la teinture.

Il serait intéressant de vérifier par des essais suffisamment nombreux s'il y a un rapport entre les quantités de colorant restant dans le bain de teinture et dans le bain d'eau bouillante. Dans la série des rouges acides, pour

l'azo-carmin, l'écarlate palatin et le rouge acide de Biebrich, on constate un rapport constant 5 : 4, dans le cas de la teinture avec l'acide sulfurique. Dans le cas de l'acide formique, ou le colorant restant dans le bain est voisin de 0, ces trois mêmes matières colorantes donnent 12, 13 et 14 %, pour les quantités de colorant restées dans l'eau bouillante.

R.

NOIR D'ANILINE sur laine, par M. V. KALLAB (*Färber-Zeitung*, 1904, p. 5).

J. Lightfoot est le premier qui ait essayé de produire le noir d'aniline sur laine. Il reconnut que la meilleure manière de combattre le peu d'affinité de la fibre pour le noir d'aniline consistait dans le chlorage, que Mercer avait indiqué pour favoriser la fixation des matières colorantes sur la laine.

La tentative de Lighfoot avorta : son procédé comportait un étendage de plusieurs jours, et le noir obtenu verdissait. Néanmoins, le principe de s'opposer par une oxydation aux propriétés réductives de la laine était juste.

Qu'est-ce donc que le noir d'aniline? Peut-être un produit d'oxydation de l'aniline et de ses homologues, provenant de l'élimination de l'hydrogène des groupes aminogènes et correspondant à la condensation de trois groupes C^6H^5N :

$$3\,C^6H^5.NH^2.HCl + NaClO^3 = C^{18}H^{15}N^3.HCl + 3H^2O + NaCl + 2HCl.$$

Ce corps, la nigraniline, tient le milieu entre l'éméraldine et le noir d'aniline inverdissable, dont on ne connaît pas la formule et qui renferme probablement de l'oxygène. L'oxydation, poussée plus loin, donne de la quinone. Le noir d'aniline sur coton doit être considéré comme un mélange de nigraniline, de son chromate et de noir inverdissable. Les principaux types de noir sont les suivants :

1° Noir d'oxydation (noir Lightfoot), mélange de sel d'aniline, d'un oxydant et d'un corps, qui sert de véhicule à l'oxygène ;

2° Noir pour teinture, renfermant une solution acide d'aniline et de l'acide chromique ;

3° Noir vapeur, comme celui de l'article Prud'homme, renfermant du prussiate de potasse.

D'autre part, qu'est-ce que la laine? Quelle est la partie constitutive de la fibre, qui joue le principal rôle dans la teinture? D'après Knecht, c'est l'acide lanuginique, dérivé de la kératine ; d'après Gnehm, ce sont les 25 % de substance colloïdale que contient la laine. Pour Heydenhain, les teintures ne sont pas de simples précipités, mais des combinaisons albuminoïdes du colorant. La présence de groupes aminogènes diazotables dans la laine semble erronée.

L'hypothèse de Lightfoot, qui attribue à la laine des propriétés réductrices, a été corroborée par Brandt, quand il a montré que les corps diazoïques donnent lieu, par une régression partielle à l'état d'amines, à la production de dérivés diazoamido.

On sait que le vaporisage de la laine, teinte avec divers colorants azoïques, décompose ceux-ci ou les modifie considérablement. Des recherches récentes ont montré que les substances protéiques peuvent donner des composés chimiques définis avec les matières colorantes. On peut donc admettre que la production du noir d'aniline sur laine se fait tout autrement que sur coton et que la fibre elle-même doit y jouer un rôle.

En 1869, Lauth indiqua, pour produire du noir d'aniline sur laine, de mordancer la fibre en bistre de manganèse, puis de teindre en bain de sel d'aniline acidifié. Le noir, dans ces conditions, ne se formerait qu'à la surface de la fibre.

D'après Soxhlet, on peut obtenir un beau noir, en traitant la fibre avec un mélange de permanganate de potasse à 7 % et de chlorure de magnésium à 1 %. On lave et teint dans un bain contenant de l'aniline, de l'acide et du bichromate de potassium.

La maison K. Œhler prit, le 9 septembre 1891, un brevet pour la production sur la laine chlorée d'un noir d'aniline vapeur au prussiate. De son côté, M. E. Jaquet, de Mulhouse, avait, dès le 8 octobre 1891, déposé sur le même sujet un pli cacheté à la Société industrielle de Mulhouse : ce pli ne fut ouvert et publié que fin 1902.

Le chlorage de la laine donne lieu à quelques remarques. Tout d'abord, le chlore sec est sans action sur la laine et n'augmente pas son affinité pour les matières colorantes. L'acide hypochloreux jaunit la laine, sans la rendre plus apte à fixer le noir d'aniline. Les hypochlorites sont encore moins favorables et, de plus, brunissent la laine. Mais un mélange de chlorure de chaux et d'acide chlorhydrique en excès constitue un excellent réactif pour rendre la laine apte à fixer le noir d'aniline. On la traitera d'une manière modérée, comme pour l'impression : Jaquet indique un dosage plus fort de 25 % environ.

L'eau de chlore et le brome agissent de même.

L'action du chlorage sur la laine détermine-t-elle une oxydation, ou donne-t-elle naissance à des produits de substitution ou d'addition? Knecht et M. Becke, ainsi que l'auteur, opinent pour l'oxydation.

D'après M. Kallab, de la laine peignée, chlorée avec 8 % de chlorure de chaux au maximum et 14 % d'acide chlorhydrique, ne montre aucun changement de structure, même sous un grossissement de 300 diamètres : un chlorage de force double détermine des stries en longueur. Enfin un traitement avec 50 % de chlorure de chaux et 70 % d'acide chlorhydrique fait disparaître la structure en écailles bien connue de la laine, qui est devenue jaune, dure et cassante.

Le chlore agissant sur les albuminoïdes donne, d'après certains auteurs, des dérivés chlorés : mais le chlorage doit être très énergique. Le chlorage modéré de la laine exclue donc toute possibilité d'entrée du chlore dans la molécule. Du reste, sur la laine fortement chlorée, on n'obtient qu'un noir brunâtre.

Des oxydants tels que l'eau oxygénée, les persulfates, en oxydant la laine, la rendent propre à fixer le noir d'aniline, mais, il faut l'avouer, moins bien que le chlorage.

Les procédés de Reisz et Bethmann, dont il sera parlé plus loin, reposent aussi sur une oxydation de la laine, qui se produit pendant la formation du noir.

Il faut enfin remarquer que le chlorage modéré ne nuit pas à la solidité de la laine : dans certains cas, il l'augmente même, et la laine prend un toucher soyeux. On sait que, depuis quelques années, on donne à la laine le toucher de la soie, au moyen du chlore, mais employé à plus haute dose que pour le noir d'aniline.

Une autre remarque importante est que les laines peignées peu frisées, à longues soies, spécialement les sortes les plus riches, conviennent surtout pour

le noir d'aniline, tandis que les laines cardées, excepté les toutes grossières, ne donnent qu'un noir défectueux, brunâtre, et prennent un mauvais toucher.

L'auteur a obtenu les meilleurs résultats, tant au point de vue de la beauté du noir, de la pureté du blanc et de la solidité de la fibre, par l'alliance d'un chlorage faible et d'un traitement ultérieur au peroxyde de sodium, qui agit en même temps pour blanchir la fibre.

Jaquet plaque au foulard avec le bain suivant :

37 gr.	prussiate rouge.
37 —	chlorate de potasse.
737 —	eau.
184 —	chlorhydrate d'aniline.
5 —	vanadate d'ammoniaque.
1 000 gr.	

Le vanadate d'ammoniaque renferme sous le volume de 4 lit. :

40 gr.	vanadate.
320 —	glycérine.
160 —	acide chlorhydrique.

Le reste du procédé de Jaquet se confond avec celui de Prud'homme. Il imprime sur la marchandise séchée à fond le blanc suivant :

380 gr.	eau d'albumine.
120 —	acétate de soude.
120 —	hyposulfite de soude.
380 —	blanc de zinc.
1 000 gr.	

On vaporise au petit Mather-Platt 5 à 10 minutes, passe en eau chaude et sèche.

Les rongeants colorés se font en ajoutant au blanc du sulfure de cadmium (jaune), une laque rouge (rouge et rose), du vert Guignet (vert), etc. Le blanc de zinc sert à masquer dans le blanc le ton jaune de la laine.

Le noir de Jaquet est bleuâtre et le blanc est bon : son procédé donne de bons résultats.

Le procédé de K. Œhler a été établi par M. Kallab. Son point de départ fut un noir d'oxydation, terminé par un court vaporisage, fabriqué avec la diaminodiphénylamine, sur *gloria* (soie et laine non chlorée. Le noir obtenu, cher d'ailleurs, était brunâtre, et c'est ce qui engagea l'auteur à essayer un noir d'aniline sur marchandise chlorée et, après réussite de cet essai, sur laine pure. Telle est l'origine du procédé K. Œhler.

Il n'est pas applicable à la laine brute, à cause de l'action qu'exerce le chlorage sur la manière dont elle se comporte au foulon. Il ne saurait, pour les filés et les tissus, faire concurrence aux noirs actuellement employés, mais pourrait plutôt s'appliquer à la mi-laine et au tissu laine-soie (*gloria*). Mais son véritable rôle se trouve dans l'impression.

Pour l'*impression directe* sur laine, mi-laine et *gloria*, le chlorage se fait avec 8 % chlorure de chaux, 14 % acide chlorhydrique, du poids de la laine. Pour le blanc réserve, chlorer moins fort et blanchir avec 4 à 6 % de peroxyde de sodium.

Noir d'impression.

116 gr.	adragante 1 : 20.
436 —	eau.
43 —	glycérine.
58 —	amidon blanc.
130 —	amidon grillé.
43 —	chlorate de soude.
58 —	prussiate rouge.
116 —	sel d'aniline.
1 000 gr.	

Avec les tissus mi-laine, on peut, pour protéger le coton, ajouter encore à cette couleur un peu d'acétate d'alumine.

Bien sécher, vaporiser 1/2 heure pour le noir seul, et de 3/4 heure à 1 heure, si d'autres couleurs lui sont associées, laver à l'eau froide.

Pour *les enlevages sur laine*, employer 8 % chlorure de chaux et 14 % acide chlorhydrique.

Pour l'enlevage blanc, ne prendre que la moitié de ces quantités et traiter ensuite avec 8 à 10 % de peroxyde de sodium.

Plaquer au foulard avec :

74 gr.	prussiate jaune.
42 —	chlorate de soude.
770 —	eau.
114 —	chlorhydrate d'aniline.
1000 gr.	

Ne pas sécher à température trop élevée et imprimer avec des couleurs basiques ou acides pour laine.

Blanc.

25 %	léiogomme.
15 —	eau.
30 —	acétate de soude.
15 —	poudre de zinc.
15 —	bisulfite de soude à 34°.

Couleurs.

0,5 à 5 %	colorant.
5 —	glycérine.
29,5 à 25 —	eau.
25 —	léiogomme.
40 —	acétate de soude.

Vaporiser au Mather-Platt 5 à 10 minutes, nettoyer à l'eau froide et, le cas échéant, passer en vapeurs d'ammoniaque.

Enlevages sur gloria. — Chlorer comme pour la laine pure, en calculant le chlorage d'après la teneur en laine du tissu mixte. Employer, comme couleurs d'enluminage, des couleurs basiques ou acides, solides à l'eau sur soie.

La composition des couleurs est la même que pour laine. Comme épaississant, on peut employer un mélange d'amidon et d'adragante. Vaporiser comme pour la laine. Avant de laver à l'eau froide, il est bon de passer les pièces dans un bain de son tiède.

Enlevages sur mi-laine. — La force du chlorage doit être en rapport avec la teneur du tissu en laine et avec le traitement au stannate de soude qu'il a pu subir.

Comme colorants, on emploiera les colorants directs pour coton, qui teignent également la mi-laine, tels que l'orange toluylène ou des mélanges de ces colorants avec les matières colorantes acides pour laine. Le rongeant est du phosphate de soude, mélangé avec de l'acétate de soude. Le reste du traitement, comme pour la laine.

Pour le noir uni sur mi-laine et sur *gloria*, le chlorage est subordonné à la teneur en laine du tissu : le foulardage et le traitement sont les mêmes que pour la laine.

Sur laine peignée, le procédé est également applicable : mais il ne donne pas de bons résultats pour l'article Vigoureux, car la marchandise devient dure. Il en est de même pour les poils (fabrication des chapeaux).

Pour opérer le chlorage, on se sert de l'appareil usité pour le chlorage des pièces destinées à l'impression. Il se compose de deux parties : un jigger, où la

marchandise est chlorée, et une cuve pour le nettoyage. Le jigger est surmonté d'une toiture, avec cheminée d'appel, pour évacuer le chlore en excès. Les solutions de chlorure de chaux et d'acide se trouvent dans des tonneaux, d'où elles s'écoulent un peu au-dessus du niveau du jigger par des tuyaux perforés de trous pour se mélanger. La concentration de ces solutions est telle que la marchandise ne doit rester dans le jigger que 15 à 20 secondes, et que le bain ne renferme plus que de l'acide libre.

Le vaporisage doit être, d'après les articles, l'objet de soins particuliers. La marchandise doit être bien séchée pour que le noir soit inverdissable. L'humidité de la vapeur dépend de la quantité d'acétate de soude contenue dans les couleurs enlevage. Au Mather-Platt, il faut employer de la vapeur sèche. Si l'on emploie des doubliers, ils doivent être humides, comme pour le vaporisage des articles laine ordinaires, sans quoi il se produit une couleur analogue à la mauvéïne, qui peut nuire aux couleurs d'enluminage.

Un chromatage n'est pas nécessaire. Dans certains cas, on peut faire intervenir un traitement au persulfate, qui doit être donné prudemment.

Dans le brevet de K. Œhler, outre le prussiate jaune, l'emploi du prussiate rouge, ou d'un mélange de ces deux sels, se trouve indiqué, ainsi que des concentrations variables du bain d'aniline, permettant de faire varier l'intensité du noir. Le noir de Jaquet est plus bleu que celui d'Œhler, parce qu'il est moins fort, et parce que le prussiate rouge donne plus de bleu de Prusse que le jaune. L'auteur a donné la préférence au prussiate jaune, car le bain pour noir au prussiate rouge se conserve moins bien, monte plus vite et donne un blanc et des couleurs moins purs.

L'aniline pure donne le meilleur noir. L'addition d'acide tartrique est avantageuse : la glycérine fait que la fibre reste plus molle.

Après une période de succès de quelques années, les procédés de Jaquet et de Œhler ont perdu la vogue, par suite de l'abandon où la mode laissa les fonds noirs.

Actuellement, le peu de pièces qui se fassent en noir sont imprimées directement au rouleau, avec des noirs moins solides, mais moins chers que le noir d'aniline foulardé.

Le procédé Œhler a reçu divers perfectionnements, en particulier de M. J. Pokorny.

Ils consistent à chlorer très faiblement la laine et à vaporiser dans des doubliers humides pendant 15 minutes. On lave, savonne à froid, relave et sèche : on peut aussi, d'après le dessin, chromer à froid et savonner à froid.

Le bain pour noir employé est celui du brevet Œhler pour la laine, avec de faibles modifications pour la mi-laine. La marchandise est foulardée trois à quatre fois, enroulée chaque fois et séchée après le dernier passage. Comme couleurs rongeant, on emploiera, par exemple :

30 gr. couleur (rhodamine, uranine, bleu patenté, thioflavine, bleu capri, etc.).
650 — épaississant.
60 — sulfocyanure de potassium.
380 — blanc de zinc 1 : 1.

On peut y ajouter de l'huile, de la térébenthine, de l'acétate de soude.

L'auteur rappelle ensuite qu'en 1891 H. Kœchlin a publié un procédé de noir d'aniline sur laine qui consiste à foularder la laine chlorée en sulfate d'aniline, à sécher et à surimprimer un mélange de bichromate de potasse et de nitrate de fer. Ce procédé n'a pas eu d'applications industrielles.

En 1894, F. Reisz a breveté un procédé de noir d'aniline sur laine, qui ne diffère du noir de Lanth, où la laine est mordancée en peroxyde de manganèse ou de plomb, que par le fait qu'on n'oxyde pas, au moyen de l'acide chromique ou de tout autre oxydant, après la formation du noir, mais pendant la formation même du noir. Ce procédé est identique à celui de Soxhlet (1891), où deux oxydants, agissant différemment, entrent en jeu ; il n'a pas été appliqué industriellement.

Un second procédé de Reisz, datant de 1898-99, se trouve très semblable à celui qu'a breveté Bethmann en 1900. Ces deux chimistes traitent la laine par un acide avant le développement du noir (1).

Bethmann fait bouillir la laine une heure avec de l'acide sulfurique (5 % du poids de la laine) étendu d'eau, la lave, la sèche et l'imprègne avec un bain pour noir d'aniline d'oxydation. Puis il sèche, suspend et chrome. Les proportions publiées sont, pour 1 lit. :

85 gr. aniline.
25 — chlorure cuivrique.
25 — sel ammoniac.
75 — chlorate de soude.
45 — acide acétique.
165 — acide chlorhydrique à 16° B.

Le traitement au bichromate se fait avec 5 % de ce sel.

Plus tard, dans un certificat d'addition à son brevet, Bethmann indique de faire le passage en acide à 50°, de foularder en bain pour noir et de suspendre à l'oxydation pour développer le noir sur le coton : on vaporise ensuite pour le développement sur laine.

Enfin, d'après un brevet postérieur, la mi-laine est foulardée en bain noir, sans passage préalable en acide, et suspendu : l'acide produit par le développement du noir sur le coton, en se portant sur la laine, remplacerait ce passage et neutraliserait les fonctions basiques de la laine.

M. Kallab considère ce procédé comme l'un des meilleurs qui existent et le ramène à celui du chlorage préalable, en remarquant que l'acide chlorique et ses produits de décomposition oxydent lentement la fibre de la laine et la rendent apte à fixer le noir d'aniline, sans qu'elle soit altérée.

Le noir de Bethmann sur laine peignée et intense, inverdissable et solide au foulon : sur sergé mi-laine, il a du brillant, un bon toucher, et se montre solide au frottement et à la sueur.

Le noir de Reisz sur laine cardée et tissu en laine cardée fortement foulé est un beau noir plein : mais le procédé est réellement un peu trop compliqué.

La solidité à la lumière du noir vapeur de Œhler est bonne : ce noir est moins verdissable sur laine que sur coton, même quand celui-ci a été chromé.

La solidité à la lumière du noir d'oxydation de Bethmann est également bonne.

Comme verdissage, il vient après le noir vapeur. Sur laine peignée, ce noir est très solide au lavage et au foulon. Le noir de Reisz possède les mêmes qualités, mais le toucher laisse à désirer.

L'auteur considère la propriété de la laine de fixer

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1901, p. 225, et 1903, p. 178.

le noir d'aniline comme dépendant de la formation d'un corps, qui agirait vis-à-vis du noir à la façon d'un mordant. Ce corps se produirait sous l'action oxydante du chlore, soit avant la production du noir, soit pendant sa formation sur la fibre.

En résumé, il existe deux méthodes pour faire du noir d'aniline sur laine.

1° On oxyde la laine au préalable par un chlorage modéré en présence d'un excès d'acide, ou bien, s'il s'agit d'obtenir du blanc, on chlore encore plus faiblement et traite par un agent oxydant, exempt de chlore. Puis on applique sur la fibre un noir vapeur au prussiate. Ce procédé convient pour l'impression des tissus de laine ou des tissus mixtes. On pourrait l'employer pour faire des unis sur tissus mixtes; mais il faut tenir compte du prix de revient des autres noirs. Enfin, pour la laine brute, les filés et les tissus de laine pure, en uni, le procédé est sans intérêt, surtout pour laine cardée.

2° On donne à la laine un traitement préalable à l'acide sulfurique, et le cas échéant, un traitement oxydant simultané : la laine, en général, s'oxyde pendant la formation même du noir. La couleur à employer est un noir d'oxydation. Ce procédé est bon pour unis et s'applique parfaitement à la laine peignée et à la mi-laine.

Le noir d'aniline n'aura jamais sur laine la même importance que sur coton, parce que l'impression de la laine ne représente qu'une faible proportion de l'industrie générale de l'impression. De plus, le noir imprimé dépend beaucoup de la mode. Enfin le noir d'aniline, en dehors du noir campêche, a de terribles concurrents dans un grand nombre de colorants pour laine, qui par chromatage sur un seul bain donnent un beau noir, parfaitement solide au foulon.

R.

IMPRESSION

VISCOSE EN IMPRESSION La, par M. R. HALLER (*Zeitsch. Farben. u. Textil Chemie*, 1904, p. 81).

Conservation de la viscose. — On sait que les solutions de viscose se décomposent spontanément avec séparation de la cellulose. Une solution 1 : 1 subirait cette décomposition en 8 jours environ. L'auteur est arrivé à tripler cette limite en employant l'amalgame de sodium (1 : 1 lit. de viscose 1 : 1 reçut 50 gr. d'amalgame de sodium : il se produisit immédiatement un dégagement d'hydrogène, qui dura 1 heure environ. Après 24 heures, la viscose ainsi traitée dégageait une forte odeur de xanthate de soude. Au bout de 8 jours, une solution de viscose 1 : 1 témoin était décomposée, tandis que la première était inaltérée : celle-ci ne fut décomposée qu'après 22 jours.

Emploi de la viscose pour la fixation des couleurs sur tissus. — Les solutions de viscose, par suite de la présence des sulfures alcalins qu'elles renferment, noircissent les rouleaux de cuivre. Néanmoins, l'auteur a tenté de les employer comme épaississants, et ses premiers essais ont porté sur les colorants sulfurés.

On imprime sur blanc une couleur renfermant :

500 gr. viscose 1 : 1.
40 — bleu pur immédiat en pâte (Cassella).

Puis on passe au petit Mather-Platt. On lave à l'eau chaude, savonne au large et sèche. Le bleu ainsi obtenu, de la nuance de l'indigo, est très solide à la lumière et au savon : le blanc ne se salit pas. On peut associer ce bleu au noir d'aniline et aux couleurs vapeur.

Les autres colorants immédiats ne peuvent s'employer de même, car leurs solutions donnent avec la viscose un précipité gélatineux.

La viscose peut servir aussi à épaissir les couleurs d'alizarine, fixées au chrome.

Par exemple :

700 gr. viscose 1 : 1.
50 — alizarine viridine FF en pâte (Bayer).
20 — acétate de chrome 20° B.
150 — eau.

Vaporiser au Mather-Platt, puis 1 heure à 1/2 atmosphère; laver en eau chaude et savonner au large.

La viscose peut aussi servir à fixer les xanthates métalliques, qui sont plus ou moins fortement colorés. Par exemple, le xanthate de zinc est brun-rouge foncé. On foularde le tissu de coton en chlorure de zinc à 5 %, et sèche à la hot-flue à aussi basse température que possible. Puis on imprime une solution de viscose 1 : 5, qui détermine instantanément la formation de xanthate de zinc. Les pièces passent dans la chambre chaude à 50° environ, ce qui suffit pour fixer le xanthate.

R.

ROSE RÉSERVE sans bleu cuvé, par M. G. SCHUMACHER (*Zeitsch. Farben. u. Textil-Chemie*, 1904, p. 93).

Le rouge Thiazin R, de la B. A. S. F., se prête à cette fabrication. La couleur réserve renferme :

400 gr. terre de pipe.
265 — eau.
150 — sulfate de cuivre.
75 — acétate de cuivre.
110 eau de gomme Sénégal 1 : 1.

On y ajoute 150 gr. de rouge Thiazin R, dissous dans 150 à 200 gr. d'eau. Après l'impression à la perrotine, on teint en cuve d'indigo, acide et lave. Pas besoin de vaporiser.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Préparation de l'amidon soluble (*O. Bredt Cie*, b. r. 336090, 17 oct. 1903-26 févr. 1904).

On traite la fécule (100 k. par 130 k. d'une solution de permanganate de potasse à 2 %. On rince 12 h.; ensuite on dissout le peroxyde de manganèse précipité et décoloré par le bisulfite. On lave et sèche.

On peut aussi faire d'abord agir la soude à 1 %, à 30°, puis traiter par le permanganate à 8 % (35 k. pour 100 k. fécule). L'amidon soluble bleuit

par l'iode sans précipiter ; il ne renferme ni dextrine, ni glucose et n'est pas hygrométrique. Les solutions restent limpide pendant plusieurs jours.

Fabrication de substances colorées à contenance d'albumine [*Act. Gesel. für chemisch. Ind.*] (B. F. 335359, 1er sept. 1903-22 janv. 1904).

On décolore le sang, la corne, etc., en les traitant 24 h. par du chlorure de chaux (30 p. dans 150 p. d'eau pour 100 p. de sang). On accélère la décoloration par l'addition de 4 % du sang, d'acide chlorhydrique ou sulfurique. On traite ensuite par le gaz sulfureux pour compléter le blanc.

Fabrication de dissolutions d'antiseptiques jusqu'ici réputés insolubles ou peu solubles [*Chem. Werke Hansa*] (B. F. 335306, 15 sept. 1903-19 janv. 1904).

On mélange l'antiseptique insoluble (thymol, salol, menthol) à une solution *neutre* de savon, et on ajoute de la formaldéhyde. Le produit fourni est soluble dans l'eau et sert à fabriquer des savons antiseptiques.

Fabrication de phénylglycine *o.*-carbonique [*Cie Parisienne*] (add. 2355 du 19 juin 1903-9 mars 1904 au B. F. 306302).

195 p. *o.*-chlor-benzolate de potasse.
75 — glycocolle.
56 — potasse à 100 %.
70 — carbonate de potasse.
150 — eau.
0,2 — cuivre en poudre.

Après 1 h. d'ébullition, au réfrigérent ascendant, on ajoute 1 vol. d'eau chaude, filtre et précipite par un acide le phényl-*o.*-carbonique. Le rendement est théorique.

COULEURS MINÉRALES. — **Perfectionnements dans la fabrication de l'outremer** [*C. F. Cross*] (B. F. 336486, 7 nov. 1903-1 mars 1904).

Au lieu d'employer du charbon et un minerai siliceux comme le kieselguhr, l'auteur utilise le produit brut de la calcination des balles ou écorces de riz, produit très riche en silice et dépourvu d'éléments propres à diminuer le rendement en outremer.

On chauffe donc au rouge :

Charbon	11	11
Kaolin	77	77
Soufre	78	80
Soude Le Blanc	60	60
Balles ou écorces de riz carbonisées	18	25
Sulfure de sodium	3	»

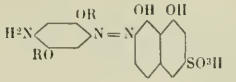
MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Préparation de matières colorantes en partant du 1.8. aminonaphtalène sulfo** [*Cie Parisienne*] (B. F. 336389, 14 janv. 1903-7 mars 1904).

Au lieu de faire agir l'acide nitreux sur les azoïques formés (B. F. 316866), on peut employer directement l'azimino jusqu'ici considéré comme ne réagissant pas (D. P. 70019).

Matière colorante monoazoïque bleu pur pour laine [*Cie Parisienne*] (B. F. 336423, 15 janv. 1903-8 mars 1904).

Le colorant :



obtenu en diazotant la dialcoyl-acétyl-*p.*-diaminohydroquinone et combinant au chromotropique, est un bleu pur pour laine solide aux alcalis.

Procédé pour la préparation de laques nouvelles [*F. Bayer*] (B. F. 336433, 20 oct. 1903-8 mars 1904).

Les colorants azoïques dérivés de l'union de l'aminoazobenzène disulfo avec les α et β-naphtol sulfonique donnent des laques solides à la lumière de nuance rouge plus ou moins bleuâtre. Ex. : 200 k. d'eau, 10 k. pâte d'hydrate d'alumine à 10 %, 6 k. colorant ; après agitation, on coule dans une solution de chlorure de baryum à 50 %.

La laque est recueillie, lavée et séchée.

Nouvelles matières colorantes azoïques allant du jaune foncé au brun foncé [*Soc. Saint-Denis*] (B. F. 336559, 20 janv. 1903-12 mars 1904).

p.-sulfanilique + *m.*-aminophénol donnent sur laine un jaune vif.

α-naphtylamine **1.3.6.** disulfo + *m.*-aminophénol donnent un rouge brun.

o.-amino *o.*-nitro-*p.*-sulfophénol + *m.*-aminophénol = brun rouge sur laine, rouge brun sur chrome, rouge caroubier sur alumine.

Production de nouvelles matières colorantes disazoïques primaires teignant directement la laine en noir [*Œsinger*] (add. 1298 au B. F. 327988 du 10 oct. 1902-22 oct. 1903).

Condensation, en milieu acide, de la seconde molécule des dérivés diazoïques **1.2.5** dichloraniline + ac. H + diazo-aniline en solution acide. Le colorant, précipité par du carbonate de soude, teint la laine en bleu pur.

Production de nouveaux colorants polyazoïques [*Act. Gesell. Berlin*] (add. 1308 du 19 sept. 1902-5 juin 1904 au B. F. 321626).

Dans les colorants du brevet principal :

p.-diamine < ac. H / *m.*-diamine,

on remplace la *m.*-diamine par l'α ou la β-naphtylamine, le β-naphtol ou leurs sulfoniques.

Ex. : Benzidine < ac. H / α-naphtylamine + diazo-aniline, teint directement le coton en noir.

ANTHRACÈNE. — **Colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (add. 2345 du 26 oct. 1903-9 mars 1904 au B. F. 319018).

Action sur l'indanthrène du chlorure de sulfuryle ou d'un mélange de nitrique et de chlorhydrique fumant pour obtenir les dérivés chlorés du B. F. 319018, dont les teintures résistent au chlore.

PHTALÉINES. — **Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant des rhodamines tétraalcoylées** [*Cie Parisienne*] (B. F. 328139, 12 nov. 1902-20 janv. 1904).

10 k. rhodamine tétraéthylée chlorhydrate), 150 k. d'eau, 50 lit. d'alcool. On ajoute 10 k. soude caustique à 40° B. et chauffe 1 h. à 90° C. au refrigérent ascendant et au bain-marie.

Après séparation, la rhodamine a une teinte beaucoup plus jaune.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Préparation d'une matière colorante soufrée teignant le coton non mordancé en noir bleu** [*Cie Parisienne*] (B. F. 336630, 22 janv. 1903-14 mars 1904).

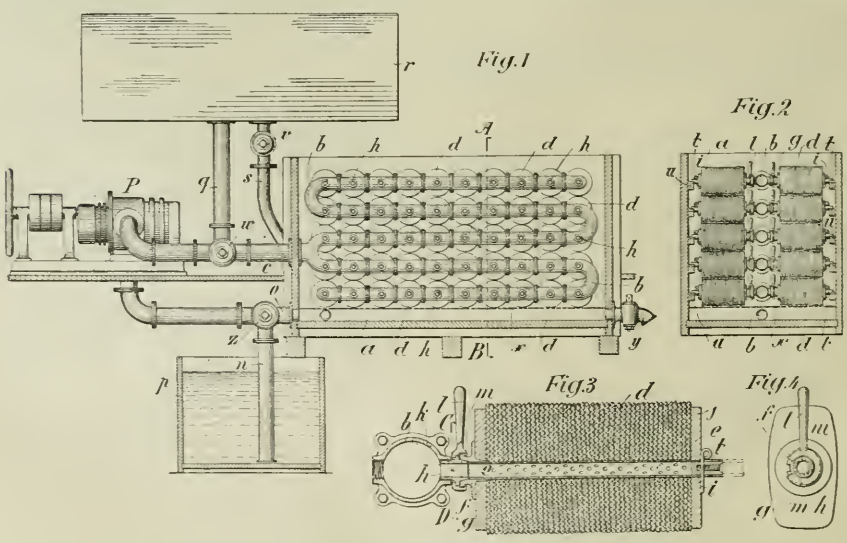
Fusion, avec des sulfures alcalins et du soufre, des O^2N $-NH-$ OH venant de la condensation d'un dinitro-benzène chloré avec le *p*.-aminophénol **2.6** dichloré.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : MACHINES. — **Procédé et appareil pour teindre le coton** [*Soc. Wegmann*] (B. F. 335596, 28 sept. 1903 t-1er févr. 1904).

Dans le récipient *a*, figure 1, se trouve une conduite tubulaire *b* en forme de serpentin, dont les tronçons, disposés dans un plan vertical les uns au-dessus des autres, sont munis sur les deux côtés de raccords *h*. Ces raccords servent à relier avec le serpentin des douilles perforées *e* (fig. 3), qui sont fermées à une extrémité, tandis que leur autre extrémité est munie d'un fond *g*. Chaque douille *e* possède en outre à son extrémité, munie du fond *g*, une tête *f*, présentant une ouverture conique *k*, dans laquelle pénètre l'extrémité du raccord *h*, laquelle reçoit une forme correspondante. Sur les raccords sont disposées des clefs tournantes *l*, dont les talons *m* (fig. 3 et 4) peuvent s'appliquer derrière les rebords des têtes de douille *f*, ces rebords étant munis de plans inclinés. Pour laisser passer lesdits talons, lorsqu'on insère les têtes de douille sur les extrémités des raccords, ces rebords sont munis de fentes correspondantes (fig. 4). La conduite tubulaire *b* (fig. 1) est reliée par le tuyau *c* à la pompe P, qui, d'autre part, communique par le tuyau *o* avec le récipient *a* ; du tuyau *o* s'étend un branchement tubulaire *n* qui plonge dans une cuve de bain de teinture *p*. Le tuyau *c* est relié par le tuyau *q* à un récipient d'eau de rinçage *r* qui communique avec le récipient *a* par le tuyau *s*. Au point où le tuyau *q* est branché sur le tuyau *c* se trouve un robinet à trois voies *w*, et au point de branchement du tuyau *n* sur le tuyau *o* est un robinet à trois voies *z*. Le tuyau *s* est muni d'une soupape d'arrêt *r*. Au-dessus du fond du récipient *a* se trouve un tamis *x*, et, au-dessous de celui-ci, sur une paroi du récipient, est le robinet de décharge *y*.

Les douilles perforées *e*, munies à leurs extrémités fermées *t* d'une tige de prolongement indiquée par



Appareil à teindre.

Fig. 1, élévation ; fig. 2, coupe AB ; fig. 3, détail à grande échelle ; fig. 4, coupe CD.

des lignes pointillées à la figure 3), viennent d'abord, avec leurs fonds *g* dirigés vers le bas, dans les lanternes de cardes, où le ruban de carde se dépose autour des douilles et de leurs tiges de prolongement. Une fois que les douilles et leurs tiges de prolongement se trouvent entourées sur toute leur longueur de la masse de rubans de cardes, on comprime la masse de rubans à l'aide des dis-

ques *j* glissés sur les prolongements des douilles *c*, de façon à ramener cette masse sous un volume minimum, et la masse est maintenue à ce volume au moyen de clavettes *i*, que l'on insère au-dessus des disques *j* dans les extrémités pleines *t* des douilles (fig. 3). Une fois que les tiges de prolongement ou allonges, qui maintenant sont devenues superflues, ont été enlevées, on relie les douilles *e* avec la masse de rubans de cardes qui les entourent, aux raccords *h* de la conduite tubulaire *b*, en ce sens qu'on amène les ouvertures coniques *k* des têtes de douille *f* sur les extrémités des raccords *h* de forme correspondante, après quoi on serre les têtes *f* solidement en tournant les clefs *l* sur les raccords *h*, les talons de ces clefs *l* glissant sur les plans inclinés des rebords des têtes de douilles. Les douilles perforées *e* reposent, d'autre part, par leurs extrémités fermées *t*, sur les appuis *u*, figure 2.

On peut alors procéder à l'opération proprement dite de teinture. Après que, par le réglage du robinet à trois voies *z*, la communication du tuyau *o* avec le récipient a été interceptée, tandis qu'elle est établie avec le tuyau *n*, on refoule avec la pompe P la matière colorante hors de son récipient *p*, par le parcours *n*, *o*, P, *e* dans la conduite tubulaire *b*, ensuite, par leurs raccords *h*, dans les douilles perforées *e* (fig. 3), et par leurs trous dans la masse de rubans de cardes *d*, après quoi la matière colorante s'accumule dans le récipient *a*. Lorsqu'on ferme au moyen du robinet *z* le tuyau *n*, tandis qu'on établit la communication du tuyau *o* avec le récipient *a*, on peut établir avec le bain de teinture la circulation continue *o*, P, *e*, *b*, si on fait marcher la pompe dans le sens opposé ; le bain de teinture qui entoure la masse de rubans de cardes est aspiré à travers les masses de rubans dans les douilles perforées *e* et ramené de nouveau par le parcours *b*, *e*, P, *o*, au récipient *a*. Lorsqu'on rétablit au moyen du robinet à trois voies la communication du récipient *a* avec le récipient de bain de teinture *p*, tandis qu'on ferme le tuyau *o*, le bain de teinture peut s'écouler directement dans son récipient *a*.

Appareil pour le traitement des matières textiles (*T. de Nœyer*) (B. F. 334828, 25 août 1903-4 janv. 1904).

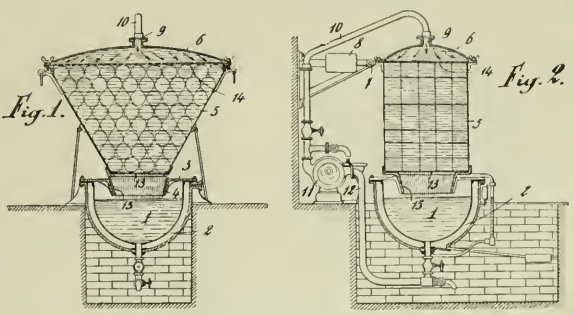
L'appareil représenté par les figures 1 et 2 comporte une chaudière 1, avec enveloppe de vapeur 2, chauffant à la température voulue le liquide de teinture contenu dans la chaudière, qui sert de réservoir au bain de teinture. Sur cette chaudière, fermée par une plaque 3 munie d'un rebord 4 à ouverture conique évasée vers le haut, se place la cuve 5, munie d'un couvercle 6 indépendant et mobile. Ce couvercle peut rester libre ou être muni d'une charnière 7 comme la fig. 2) qui le fait mouvoir sur un support fixé dans une maçonnerie. Ce couvercle peut être équilibré par un contrepoids 8 destiné à faciliter ses mouvements, ou peut être soulevé par un palan ou par tout autre dispositif approprié. Le couvercle 6 est muni d'une ouverture tubulaire 9, à laquelle vient se raccorder le tuyau 10 d'amenée du liquide colorant.

Ce tuyau vient d'une pompe centrifuge 11 ou de toute autre pompe aspirante et foulante, dont le tuyau d'aspiration 12 est raccordé au fond de la chaudière 1.

Dans la réalisation représentée par les figures 1 et 2, le fond 13 de la cuve est constitué par une tôle perforée et est sensiblement plus petit que la partie supérieure de la cuve munie d'une tôle perforante 14.

L'extrémité inférieure de la cuve est formée par une large tubulure conique 15 s'emboîtant dans l'ouverture conique 4 de la taque 3 de la chaudière 1.

Lorsqu'il s'agit du traitement de matière en



Appareil pour le traitement des matières textiles.
Fig. 1, coupe verticale ; fig. 2, autre coupe.

bourre, celle-ci est simplement tassée sous l'effet de son poids entre les tôles perforées 13 et 14.

Lorsqu'il s'agit du traitement de matière en bobines, ces bobines sont placées en quinconce dans la cuve, comme le montre la figure 1 et, de préférence dans le sens horizontal, de façon à présenter le flanc au courant du bain, ce qui facilite la pénétration du liquide à l'intérieur des bobines.

Les interstices entre les bobines peuvent être comblés de la façon usuelle. Toutefois, afin d'éviter ce remplissage, on peut disposer le long des parois droites de la cuve des diaphragmes partiels et mobiles constitués par des plaques horizontales 16 (fig. 3) glissant dans des rainures placées dans les angles de la cuve.

Perfectionnements apportés aux machines à teindre le coton en rubans de cardes [*D. Mattei*] (B. F. 334681, 18 août-29 déc. 1903).

La différence entre cette machine et celle du B. F. 313305 consisterait en ce que l'imbibition du ruban dans les différents bains serait parfaite et n'exigerait plus deux courroies de caoutchouc continues et compliquant la machine.

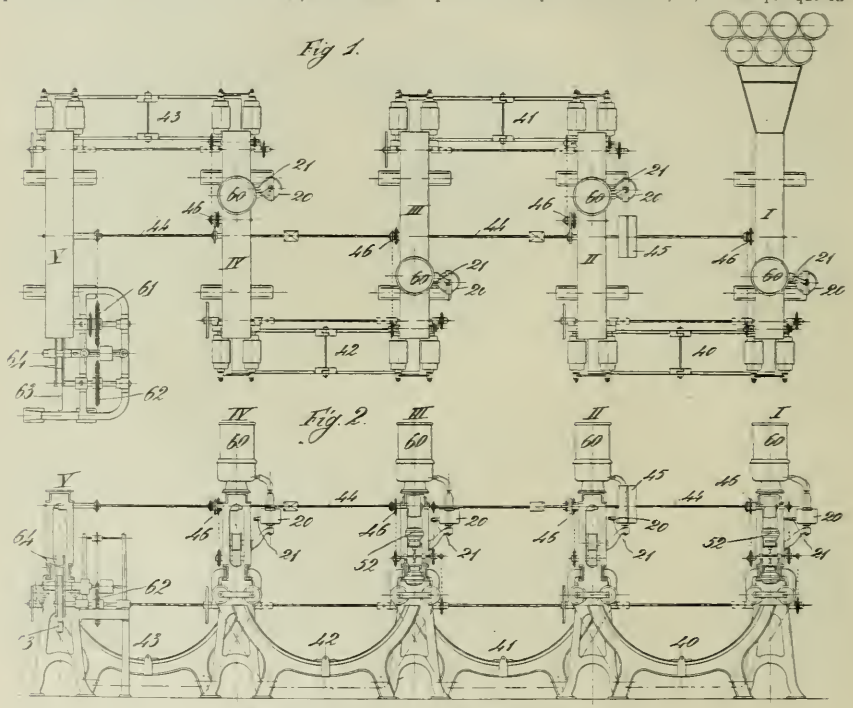
Celle-ci se compose de plusieurs éléments tout à fait semblables, dont le nombre dépend uniquement du nombre des bains de teinture auxquels le ruban doit être soumis. En général, il suffit d'employer quatre de ces éléments, tels que ceux indiqués par les chiffres I, II, III, IV sur les figures 1, 2, 3, 4, dont la première est un plan et la deuxième une élévation de l'ensemble de la machine et les deux autres des vues de côté des éléments I et IV respectivement. L'élément désigné par le chiffre V (fig. 1, 2, 5) sert au lavage, au pressurage et à l'enroulement final des rubans teints.

Le saturateur fig. 6 et 7 comporte un cylindre 1 vide à l'intérieur et ouvert sur l'une de ses bases et tournant autour de son axe 2. Vers le milieu de sa

surface cylindrique convexe sont ménagés des trous 3. Au-dessus du cylindre 1 est disposée une boîte métallique 4 divisée en deux compartiments 5 et 6, et dont le fond épouse la forme de la surface extérieure cylindrique de 1, laissant un intervalle de 1 millimètre et demi environ, en correspondance à la partie perforée du cylindre 1.

Le fond des deux compartiments est muni de trous ou de fentes : l'un d'eux (5) est relié, au moyen d'une tubulure 7, avec une conduite de vapeur, tandis que l'autre (6) est relié avec un réservoir contenant de l'eau sous pression. 8 est un poids destiné à maintenir adhérente au tambour la boîte 4, qui pivote autour du centre 9. A l'intérieur du tambour 1 est disposé un tube 10 muni de trous ou (8) fentes situés vis-à-vis des trous ou fentes du compartiment 6 de la boîte 4 et communiquant avec l'eau sous pression.

Dans le saturateur fig. 8 et 9, destiné à l'imbibition des liquides, dont le prix limite la quantité, existe une petite cuve en métal 12; un tambour en métal semblable au tambour 1 des fig. 6 et 7; 13 est une boîte semblable à la boîte 4 de la figure 6, mais ne comportant qu'un compartiment unique destiné à recevoir de la vapeur; 14 un disque du même diamètre que 12, garni sur toute sa périphérie de petites barrettes 15 qui portent à faux sur la face du disque. Le disque 14 tourne presque en contact avec 12, mais son centre est situé un peu plus en haut. 16 est un cylindre massif ayant le même diamètre que 12 et 14, et monté encore plus en haut que ce dernier. 16, 12, 14 sont presque en



Machine à teindre le coton en rubans de cardes.
Fig. 1, plan : fig. 2, élévation.

contact entre eux et reçoivent leur mouvement à l'aide de roues dentées 17. Un flotteur, non représenté au dessin, maintient la cuvette 11 toujours pleine de liquide tinctorial jusqu'à un niveau dépassant quelque peu le bord inférieur 18 de la boîte 13.

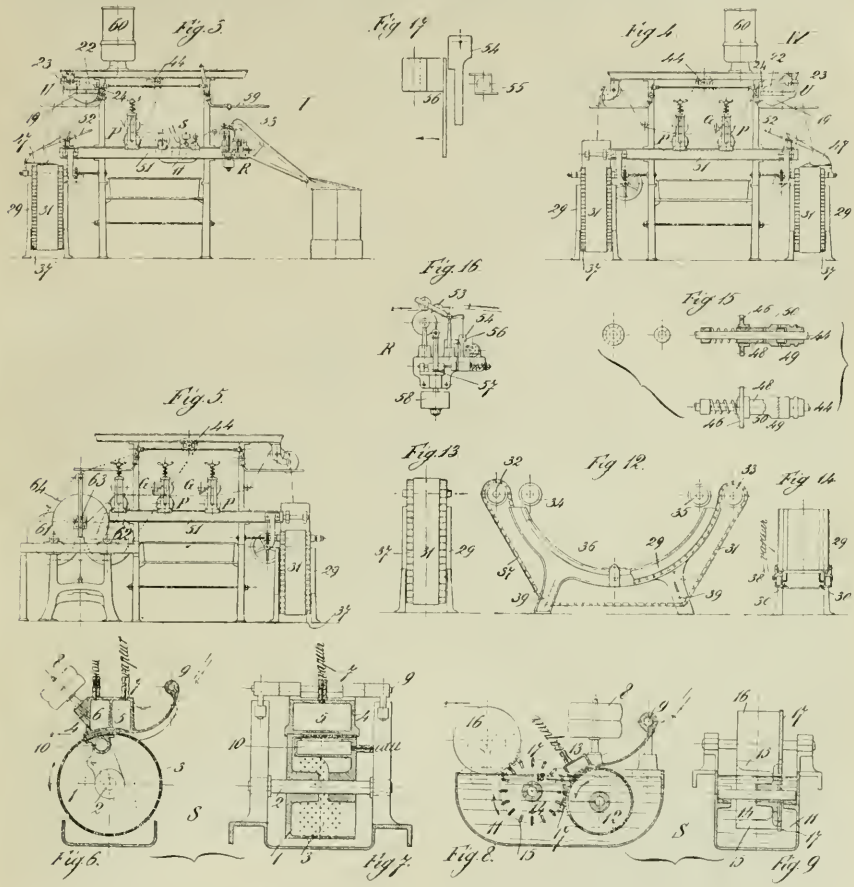
La deuxième opération successive à celle de l'imbibition, c'est-à-dire le pressurage, se fait au moyen de couples de cylindres dont l'inférieur est en bois et le supérieur est revêtu de caoutchouc.

Les figures 10 et 11 montrent l'appareil servant à l'immersion et trempage à fond du ruban dans les bains de teinture (3e opération). Cet appareil est formé par une cuvette en fonte 19, pivotant autour du centre 26. La cuvette 19 communique par l'intermédiaire d'une tubulure 21 avec une boîte fermée 20 fig. 1 et 2, à l'intérieur de laquelle est contenu un flotteur. Quand le liquide tinctorial a atteint dans la cuvette 19 le niveau constant qui doit y régner, celui-ci occupe dans la boîte 20 un niveau tel que le flotteur intercepte l'orifice inférieur du tube par lequel le réservoir 60 fig. 1, 2, 3 et 4 fournit à la cuvette 19 correspondante le liquide tinctorial au fur et à mesure qu'elle en a besoin.

Dans la cuvette 19 tourne un disque à barrettes 22 tout à fait semblable au disque 14, figure 8, décrit précédemment. Au-dessus de 22, il y a un cylindre 23 creux à paroi perforée ou bien pourvue de sillons longitudinaux et transversaux. Le cylindre 23 a le même diamètre que le cylindre 22 et tourne presque en contact avec celui-ci, mais il est monté un peu plus haut. Des roues dentées transmettent le mouvement de 22 à 23.

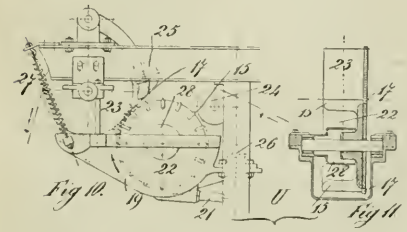
24 est un galet de guide, 25 un cylindre à exprimer. Le disque à barrettes 22 pivote avec la cuvette 19 autour du centre 26 et est maintenu en contact avec le cylindre 23 à l'aide de ressorts 27 fixés au châssis. Le but de ces derniers est d'empêcher des ruptures, si le ruban venait s'enrouler sur 22 ou sur 23, ou si un

objet étranger quelconque venait s'interposer entre ces deux organes. 28 est une douille fixée au support du disque 22 et servant à empêcher que les fibres de cotou, surnageant éventuellement au bain, puissent s'enrouler



Machine à teindre le coton en rubans de cardes.

Fig. 3, vue en bout de l'élément I; fig. 4, vue en bout de l'élément IV; fig. 5, vue de l'élément V; fig. 6 et 7, appareil saturateur; fig. 8 et 9, saturateur pour liquide en quantité restreinte; fig. 10 et 11, appareil à mercerisier et trempage; fig. 12, 13, 14, appareil pour le transport et l'entassement; fig. 15, manchon de débrayage; fig. 16, 17, casse-trame.



autour du tourillon de 22 pendant la rotation de ce disque.

Les figures 12, 13, 14 montrent l'appareil servant aux opérations de transport et d'entassement. Cet appareil consiste en un vase métallique 29, préférablement en forme de U, dont les branches latérales sont fortement inclinées par rapport à la verticale. Il est muni de deux rainures 30, figure 14, une sur chaque côté.

Une courroie sans fin 31 en caoutchouc, rendue rigide en direction transversale par des barrettes en bois 37, s'engage par les têtes de ces barrettes en bois 37 dans les rainures 30 dont elle suit le parcours; aux extrémités, elle s'enroule sur deux poulies 32 et 33 et revient à l'extérieur en passant sur les deux rouleaux tendeurs 39.

Le vase en U est muni d'un couvercle amovible 36 et peut être chauffé à la vapeur par le tube 38. Des dispositifs convenables empêchent l'eau de condensation de la vapeur de chauffage de se mêler au bain de teinture dont les rubans sont imbibés. Le récipient peut aussi

être chauffé à l'aide d'un double fond ou d'un serpentin de vapeur fermé.

La machine, dans son ensemble, comprend les éléments I, II, III, IV, reliés entre eux en zigzags par les transporteurs 40, 41, 42, 43 ; son fonctionnement est le suivant :

On place près de l'entrée de l'élément I six ou sept pots de carde fig. 1 et 3. Les rubans y coutenus passent, par l'intermédiaire d'une plaque de guidage, sur le casse-trame (fig. 16, 17). Celui-ci comporte des cuillères 53 pivotant autour de leur point de milieu et portant suspendue, à l'extrémité opposée a celle sur laquelle s'appuie le ruban, une plaque 54 s'amincissant vers le bas. Un couteau 55 peut tourner librement vis-à-vis de la partie amincie de 54, lorsque la cuillère 53 est maintenue baissée par la tension du ruban qui s'y appuie. Si le ruban se casse, la plaque 54 tombe par l'effet de son propre poids en entraînant en haut la cuillère 58 et en présentant sa partie la plus large vis-à-vis du couteau 55. Lors du passage de celui-ci, la plaque 54 doit se déplacer en arrière, savoir dans la direction de la flèche (fig. 17). Elle entraîne le levier 56, qui emporte avec lui l'arrêt 57 qui retient en place le poids 58. Celui-ci tombe et, en tombant, actionne le levier 59 (fig. 3), relié à la fourchette de débrayage, dont la manœuvre produit l'arrêt de tout l'élément.

En sortant du casse-trame, les rubans passent dans le saturateur S et précisément dans la rainure comprise entre la boite 4 et le cylindre perforé I (fig. 7), s'il s'agit du saturateur représenté aux figures 6 et 7. Le ruban résultant de la réunion des sept rubans élémentaires, entraîné par le cylindre I, subit d'abord l'action de la vapeur contenue dans la chambre 5, qui expulse l'air logé entre les fibres du ruban ; ensuite il subit l'action de l'eau contenue en 6 et en 10, dont l'effet est de condenser la vapeur injectée par 5 et de s'y substituer en imbibant complètement le ruban.

En quittant le disque à barrettes 14, le ruban passe sur le cylindre 16, qui le cède aux cylindres exprimeurs P. Comme il a été dit précédemment, il est important que le niveau du liquide soit plus élevé que l'arête 18 de la boite ; en cas contraire, l'air s'insinuerait de nouveau entre les fibres et empêcherait au liquide de les imbiber. Le ruban, après avoir été pressuré en P (fig. 3), possède une consistance suffisante pour pouvoir se diriger sans besoin d'appui à la poulie conductrice 24 de l'appareil d'immersion U (fig. 10), pour arriver ensuite au disque à barrettes 22, qui le plonge dans le bain de teinture contenu dans la cuvette 19, et cela sans qu'il y ait à craindre que les fibres se désagrègent. Le disque 22 transmet le ruban au cylindre 23. Le rouleau 25 en fait couler le liquide en excès.

Après qu'il a quitté le cylindre 23, le ruban est distribué au moyen de l'aspe ou dévidoir 52 en couches régulières sur la courroie 31 du transporteur entre les cylindres 32 et 34. Une plaque oscillante 47 (fig. 3 et 4), commandée par l'aspe, aplatit les plis du ruban formés par l'aspe, de façon à en assurer l'entassement régulier.

Le cotou entassé sur les courroies est transporté à l'élément suivant de la machine par le mouvement lent de la courroie sans fin 31, entraînée par les cylindres 32, 33, qui sont actionnés à l'aide de chaînes et de vis sans fin. Pendant ce passage, le bain de teinture se fixe sur le coton, qui peut être chauffé, le cas échéant, dans une atmosphère remplie de vapeur. Une fois qu'il est parvenu à l'extrémité opposée du vase en U, savoir entre les cylindres 33 et 35, le ruban est absorbé pour ainsi dire par les cylindres exprimeurs de l'élément II, et, entré qu'il est dans celui-ci, il passe dans un deuxième appareil d'immersion soit directement, soit après avoir traversé un second couple de cylindres exprimeurs : ce qui a lieu lorsque le coton doit subir un lavage à l'aide d'un jet d'eau G (fig. 4) interposé entre deux appareils de pressurage.

Les diverses opérations ultérieures procèdent de la manière décrite jusqu'à ce que le ruban arrive à l'élément V, où des jets d'eau et des cylindres exprimeurs accomplissent les opérations finales de lavage et de pressurage en finissant d'expulser le liquide.

Après le dernier pressurage, le ruban passe sur les deux poulies 61, 62, qui l'enroulent autour d'un noyau 63 maintenu en contact avec les deux poulies par son propre poids et par celui de deux disques en métal 64. Ceux-ci servent à guider le ruban de coton dans sa formation et sont appliqués aux deux bouts du noyau 63, le disque 64 de devant étant amovible afin de permettre d'extraire les rouleaux une fois finis. Tout le système est équilibré à l'aide de contrepoids, afin de contrôler la pression sous laquelle l'enroulement du ruban a lieu.

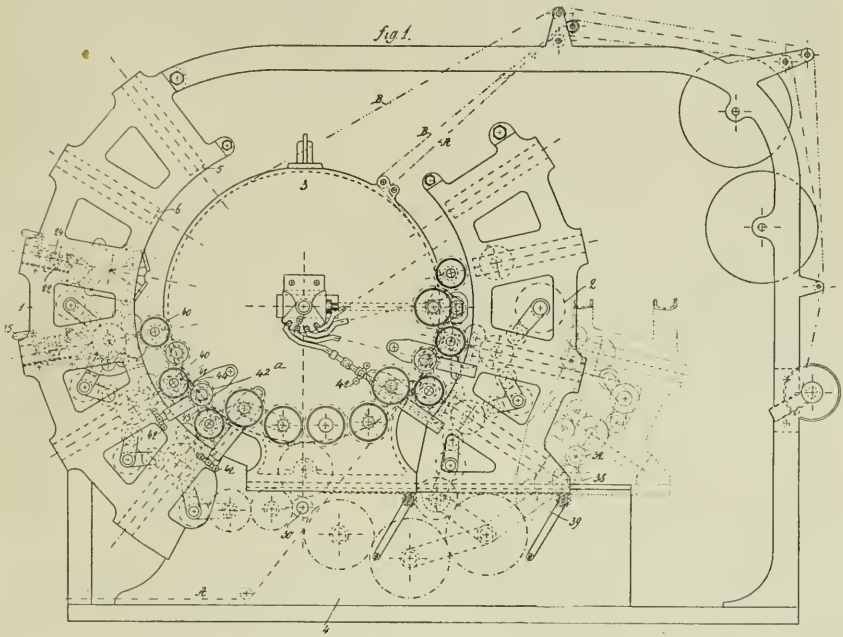
IMPRESSION : MACHINES. — **Machine à imprimer au rouleau** [*C. Sckœning, eisengiesserei und werkzeug Maschinenfabrik Aktiengesellschaft*] (B. F. 334192, 28 juill.-4 déc. 1903).

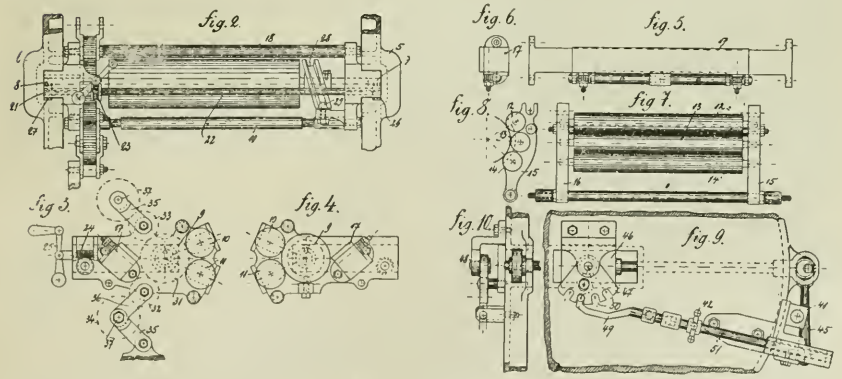
Les deux châssis situés de chaque côté du rouleau d'impression sont représentés par *1*, *2*. Le rouleau d'impression est désigné par *3*. Le châssis *1* est fixe sur le bâti *4* de la machine, tandis que le châssis *2*, ainsi que le rouleau d'impression *3*, peuvent glisser dans les guides du bâti. Les châssis sont munis d'une série de guides *5*, *6*, disposés radialement, dans lesquels sont disposés, de manière à pouvoir être déplacés, les secteurs de portée *7*, *8*, des dispositifs encreurs. Les portées *7*, *8* de chaque dispositif encreur portent un rouleau frotteur *9*, ainsi que les rouleaux encreurs *10*, *11*, et les rouleaux distributeurs *12*, *13*, *14*, ou deux portées *15*, *16* maintenant ces derniers. L'écartement des portées *7*, *8*, se règle au moyen du racloir *17* et des boulons *18*, *19*. Le déplacement des secteurs de portée *7*, *8*, avec les organes encreurs qui se trouvent entre eux, s'effectue au moyen de roues dentées *20*, *21*, montées sur les extrémités d'un arbre *22*, qui est muni d'une roue hélicoïdale *23* et qui peut être mis en rotation par l'intermédiaire d'une vis sans fin *24* et du volant *25*. Les roues dentées *20*, *21*, prennent dans des crémaillières *26*, *27*, des guides *5*, *6*. Pour produire le mouvement axial nécessaire du rouleau frotteur, l'axe de ce dernier peut se déplacer dans les portées *7*, *8*, et est muni d'une came *28*, dans laquelle prend une broche à galet *29*, fixée au secteur de portée *7*.

La transmission du mouvement aux divers organes du dispositif encreur se fait de l'arbre principal *30*, par l'intermédiaire d'une série de roues dentées droites qui établissent un couplage ininterrompu des divers dispositifs encreurs, depuis ceux qui sont les plus voisins de l'arbre de commande principal jusqu'à ceux qui sont les plus éloignés. Pour que cet accouplement des organes de commande des divers positifs encreurs ne nuise pas à la mobilité de ces derniers dans les guides *5*, *6*, on a prévu le dispositif suivant : sur l'arbre du rouleau frotteur *9* est disposée, de manière à ne pas pouvoir tourner, une roue dentée *31*, montée dans le secteur de portée *8*, et dans laquelle l'arbre du rouleau frotteur peut se déplacer. Cette roue dentée *31* est en prise avec deux roues dentées *32*, *33*, dont l'une transmet le mouvement à partir du dispositif encreur précédent, tandis que la seconde transmet le mouvement de la roue dentée *31* au dispositif encreur suivant. Le couplage de la roue dentée *33* de chaque dispositif encreur avec la roue dentée *32* du dispositif encreur suivant se fait par une roue dentée *34*, qui est montée dans des supports articulés ensemble *35*, *36* ; chaque support *35* peut pivoter sur l'arbre d'une roue dentée *33*, et chaque support *36* peut pivoter sur celui d'une roue dentée *32*. Les axes des articulations des supports *35*, *36*, sont désignés par *37*. Cette disposition permet, quand on déplace un des dispositifs encreurs dans ses portées du châssis, de laisser continuellement en prise les roues dentées qui transmettent le mouvement d'un dispositif encreur au suivant ; les supports *35*, *36*, tournent simplement sur leurs tourillons, et leur angle d'articulation s'ouvre plus ou moins. En outre, en montant les roues dentées *34* dans des supports articulés *35*, *36*, il suffit de défaire l'articulation de deux supports *35*, *36*, pour que la roue dentée *34*, avec le support *35* qu'elle porte, oscille vers le bas et vienne, par suite, hors

de prise avec la roue dentée *32* du dispositif encreur qu'elle commande, de telle sorte que tous les dispositifs encreurs qui se trouvent derrière la roue *34* amenée hors de prise sont rendus inactifs. On est donc à même, simplement en desserrant une vis pour défaire l'articulation entre les deux supports *35*, *36*, de rendre inactifs un nombre quelconque des dispositifs encreurs les plus éloignés de l'arbre de commande.

L'arrangement des dispositifs encreurs et le couplage de ceux-ci avec l'arbre de commande principal *30* peuvent





Machine à imprimer.

Fig. 1, vue latérale; fig. 2, dispositif d'encrage; fig. 3, mécanisme de commande pour rouleaux encreurs; fig. 4, dispositif pour déplacer les rouleaux frotteurs; fig. 5 et 6, racle à couleurs; fig. 7 et 8, disposition et montage des rouleaux distributeurs.

être les mêmes pour les deux châssis *1*, *2*. Pour obtenir également, pour les dispositifs encreurs du châssis *2* susceptible de se déplacer dans le bâti *4*, l'avantage d'une prise continue des roues dentées de commande, indépendamment de la position du châssis par rapport au bâti de la machine, on a disposé, entre les roues de transmission fixes sur le bâti et la roue dentée *32* du premier dispositif encreur du châssis mobile, deux roues dentées *38*, *39*, qui sont également montées dans des supports articulés.

Les rouleaux encreurs *10*, *11*, des divers dispositifs encreurs, transportent la couleur qui leur est amenée

par le rouleau frotteur *9* à des rouleaux gravés *40*, qui sont ajustables dans le bâti du rouleau d'impression *3*. Les portées ajustables des rouleaux gravés sont désignées par *41*. Le déplacement des portées *41* peut se faire d'une manière quelconque par l'intermédiaire de vis, de vis sans fin et de roues hélicoïdales, etc., en agissant sur les volants *42*. Les roues de commande de rouleaux gravés voisins peuvent être accouplées de la même manière que celles de dispositifs encreurs voisins, c'est-à-dire au moyen de roues dentées *42* montées dans les supports *43*, *44*, articulés entre eux. De cette manière, il est possible de déplacer les rouleaux gravés *40* par rapport au rouleau d'impression *3*, sans que leur accouplement soit interrompu. Le rapport des rouleaux est donc assuré d'une manière durable par le déplacement des rouleaux gravés. La commande des rouleaux gravés se fait par contact à friction avec le cylindre commandé de l'arbre principal *30*.

Quand on écarte le rouleau d'impression des rouleaux gravés de gauche, en agissant sur le levier *45* pour déplacer les paliers *46* du rouleau, on a, pour ne pas être gêné par les rouleaux gravés de gauche, disposé les choses de telle sorte que, quand on écarte le rouleau d'impression des rouleaux gravés de gauche, les rouleaux gravés de droite sont en même temps déplacés automatiquement, de telle sorte qu'ils permettent au rouleau *3* de passer librement. Dans ce but, le palier mobile *46* du rouleau d'impression est accouplé à un secteur *47*, qui oscille sur un tourillon *48*, fixé au bâti du rouleau d'impression ; ce secteur tourne donc à chaque déplacement du palier *46*, ce qui se traduit par un déplacement longitudinal de tiges de poussée *49*, dont les extrémités prennent dans des entailles *50* du secteur *47*.

Les tiges *49* sont couplées avec les organes de commande *51* des rouleaux gravés de droite, de telle sorte que les tiges *51* doivent participer au déplacement longitudinal des tiges *49*, provoqué par la rotation du secteur *47*, mais que les tiges *49* ne doivent pas participer à la rotation des tiges *51*, sous l'action des volants *42*, pour déplacer indépendamment les rouleaux gravés de droite.

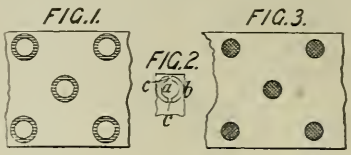
Au moyen de la nouvelle machine à imprimer en couleurs, on peut, ou bien imprimer un seul continu au moyen des rouleaux gravés disposés de chaque côté du rouleau d'impression, ou bien on peut faire passer deux continus à la fois dans la machine et imprimer l'un avec les rouleaux gravés situés d'un côté de la machine, et l'autre avec les rouleaux gravés situés de l'autre côté. Le chemin parcouru par les continus d'étoffe ou de papier est indiqué pour les différents cas dans la figure 1 des dessins. Supposons qu'il s'agisse d'imprimer deux continus *A* et *B*, en même temps, le premier au moyen des rouleaux gravés situés d'un côté du cylindre d'impression, et l'autre au moyen de ceux situés de l'autre ; on les fait passer au travers de la machine à la manière indiquée dans la figure 1. Le continu *B*, en passant sur le côté droit du rouleau, est recouvert par le continu *A*, de telle sorte qu'à cet endroit le continu *B* n'est pas imprimé et n'est soumis qu'à l'action des rouleaux gravés situés sur le côté gauche du cylindre. Après que le continu *B* a contourné à peu près complètement le cylindre, il sort par le haut de la machine, tandis que le continu *A* sort par le bas.

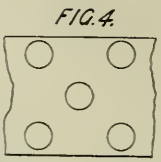
S'il s'agit d'imprimer un seul continu au moyen de rouleaux gravés disposés des deux côtés, on le fait passer de la même manière que le continu *B* dans le premier cas. Comme le continu n'est plus recouvert par un deuxième continu du côté droit du cylindre, les rouleaux gravés de droite l'impriment également.

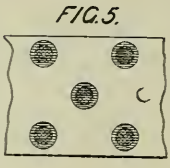
Procédé d'impression ou décoration des tissus, papier, etc. [*C. H. Burdick. et H. Pervilhac*] B. F. 334667, 17 août-29 déc. 1903.

Pour produire, avec un patron, les dessins de la figure 1, on employait le moyen de la figure 2, avec des parties c, qui interrompaient le cercle.

Les auteurs emploient les ronds de la figure 3, et ils pulvérisent une substance plastique qui fait réserve. On superpose alors un autre patron (fig. 4), et on met la couleur à la presse ou par pulvérisation.



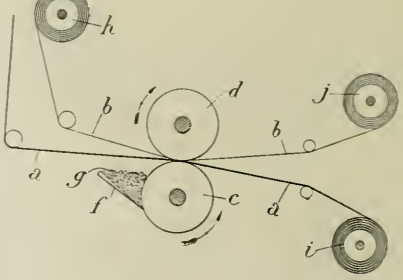




Le tissu ou papier a l'aspect de la figure 5. On enlève la réserve par lavage à l'eau ou à la benzine, selon la substance employée.

Procédé de peinture sur tissus [*A. Boyeux et F. Prud'hon*] B. F. 334886, 27 août-5 janv. 1904.

Devant un cylindre *c* est installée une lame métallique *f*, parallèle à l'axe dudit, et régnant sur toute sa longueur ; cette lame est inclinée, et son bord inférieur est aminci pour frotter contre la surface du cylindre ; cette lame reçoit une certaine quantité de peinture en pâte *g*, qui vient au contact direct du



Appareil pour colorer ou teindre les tissus.

cylindre *c*, tournant dans le sens de la flèche. Au-dessus se trouve un deuxième cylindre *d*, tournant en sens inverse de celui *c* ; ce dernier est cannelé ou strié très finement sur toute sa surface, de manière à ce que la pâte *g* y adhère plus facilement, soit

répartie régulièrement et se dépose en couche uniforme sur la face du tissu *a*, en contact avec le cylindre *c*.

Dans cet exemple, le tissu *a*, se déroulant d'un rouleau *i*, passe sur un cylindre de renvoi ou sur des cylindres tendeurs, puis entre les rouleaux *c* et d, où il se charge de peinture pour se rendre de là sur d'autres cylindres ou sur un étendage pour être soumis au séchage.

Dans le cas où cette opération a lieu sur des tissus légers ou à jours, la peinture pourrait être transmise également au cylindre *d*, ce qui produirait des maculations sur la face du tissu non soumise à la peinture. Afin d'éviter cet inconvénient, on interpose entre le tissu et le cylindre supérieur *d* un doublier en papier sans fin *b*, qui se déroule d'un rouleau *j* pour s'enrouler sur un autre rouleau *k*.

Procédé et appareil pour la reproduction en couleur de dessins ou de motifs quelconques sur une matière quelconque [*Courtot*] (add. 2151 du 28 août 1903-14 janv. 1904 au B. F. 327814).

Le fond représenté par la figure 2 du brevet principal n'est pas indispensable ; on peut se servir de la plaque modelée seule.

Appareil destiné à l'impression par les couleurs à l'état pulvérisé [*Courtot*] (B. F. 334796, 22 août-31 déc. 1903).

Chacun des récipients destinés à la pulvérisation de la couleur comprend, à la partie supérieure, une boite *a* renfermant un tamis très fin *b*, sous lequel arrive le jet de couleur sortant d'un ou plusieurs pulvérisateurs *c* recevant l'air et la couleur par un tuyau *d* relié à un récipient à couleur *e* placé latéralement, et relié lui-même par un tuyau *f* à un appareil producteur d'air comprimé.

La partie inférieure de chaque boite *a* est en relation avec une seconde boite *g*, pourvue également d'un tamis *h*, et communiquant avec une troisième boite *i*, portant à sa partie inférieure un châssis *j* muni de la plaque ajourée *k*, destinée à laisser passer la matière aux endroits convenables.

L'ensemble des récipients ainsi formés est disposé au-dessus d'une table *l*, sur laquelle se déplace, d'un mouvement intermittent, l'étoffe ou le papier provenant d'un rouleau *m* et venant, après l'impression, s'enrouler sur un second rouleau *n*.

La couleur venant des récipients *e* est amenée, ainsi que l'air sous pression, aux pulvérisateurs *c*, qui la projettent sur les tamis supérieurs *b* ; les particules trop grosses, gouttelettes, etc., glissent le long du tamis et retombent dans des gouttières inclinées *o* qui les recueillent ; la poussière de couleur descend sous l'influence de la pression et vient au contact du second tamis *h*, où l'épuration se complète, les gouttelettes et impuretés s'écoulant dans les gouttières *p* qui garnissent le rebord inférieur de la seconde boite *g* de chaque récipient de pulvérisation. Le trop-plein est conduit dans des réservoirs *q*, où on le recueille.

La couleur en poussière impalpable, ou buée sèche, se rend dans le troisième compartiment *i*, et, sous l'effet de la pression intérieure, traverse

Fig. 1

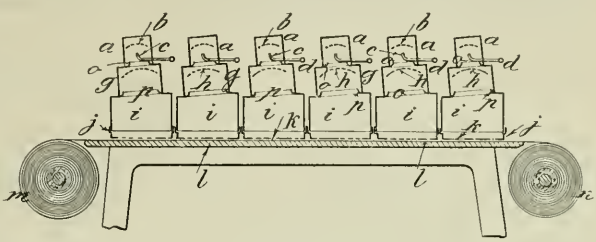
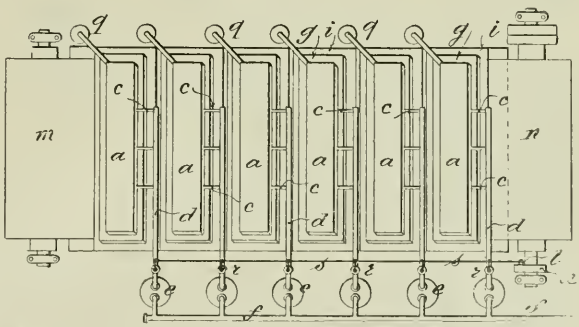


Fig. 2



Machine pour la teinture ou l'impression par pulvérisation des couleurs.
Fig. 1, coupe longitudinale ; fig. 2, plan.

les ouvertures de la plaque *k* pour se déposer sur le tissu.

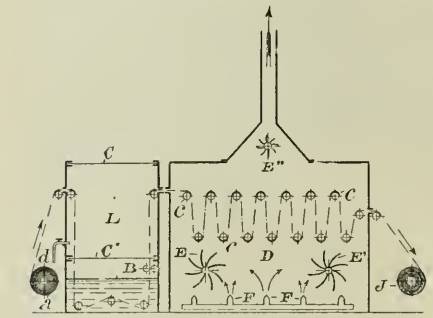
Lorque l'opération est terminée, quelques secondes au plus, le tissu avance automatiquement de la quantité convenable, pour soumettre successivement les diverses fractions de l'étoffe à l'action des différentes couleurs. On obtient ainsi une série de dessins colorés avec les effets voulus de nuances et d'ombré.

Pendant le temps de l'avancement de la toile, l'arrivée de la couleur et de l'air dans chaque récipient est interrompue automatiquement, par exemple à l'aide de robinets *r*, reliés par une tringle *s* à un galet *t* qui se déplace dans la rainure d'une came *u*. L'ouverture des robinets est produite immédiatement après l'arrêt de la toile pour une nouvelle opération.

Procédés permettant d'obtenir sur fibres végétales ou animales ou leur mélange des couleurs extra-solides quelconques et notamment du bleu fixe (*Caux*) (B. F. 328182, 23 déc. 1902-1er mars 1904). Voir *R. G. M. C.*, t. **8**, 1904, n° 88, p. 98.

APPRÊTS. — **Nouveau procédé d'imperméabilisation des tissus** (*T. Luthringer*) (add. 2118 du 14 août-26 déc. 1903 au B. F. 321480).

Le tissu à imperméabiliser se déroulant du rouleau *a* pénètre dans la chambre L, à la partie inférieure de laquelle se trouve le bain contenant la dissolution du ou des hydrocarbures indiqués dans le sulfure de carbone. Au sortir de ce bain, l'excès de matière est enlevé par les rouleaux presseurs B,



Appareil pour imperméabiliser les tissus.

puis le tissu est dirigé dans la chambre de séchage D, où il subit l'action d'un courant d'acide carbonique gazeux se dégageant des ajutages F, en même temps qu'une forte ventilation produite par les ventilateurs E, E', E''.

Pour augmenter le chemin parcouru par le tissu, il passe sur une série de renvois *c*, puis finalement s'enroule, après qu'il a été complètement séché, sur un rouleau J.

La chambre B comporte deux séparations CC', la seconde étant percée de deux fentes pour le passage du tissu.

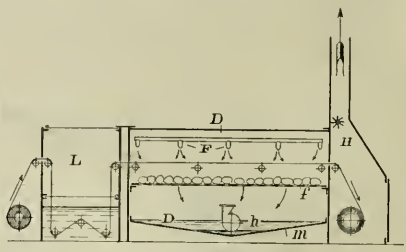
Un courant d'acide carbonique gazeux peut être envoyé dans le compartiment L, au moyen du conduit *d*.

Add. 2153 du 22 août 1903-14 janv. 1904.

Le tissu passe dans la chambre D, remplie des vapeurs d'acide carbonique projeté par les ajutages F montés à la partie supérieure de la chambre. Par cette projection directe, l'acide carbonique est incité à traverser la contexture du tissu et à le débarrasser du sulfure de carbone, dont il est encore légèrement imprégné.

Au-dessous du tissu, est disposée une toile métallique *f* servant de support à un lit de glace pure ou mélangée avec des acides ou des sels en vue de produire une très basse température. Il s'ensuit donc que le sulfure de carbone se condense sur ce lit de glace et tombe graduellement sous forme de gouttelettes dans un réservoir *m* additionné d'une couche d'eau et garnissant le fond de la chambre D, au fond duquel réservoir le sulfure de carbone venant se centraliser, on peut le recueillir et servir à nouveau.

Une pompe à air *h* aspire les gaz, acide carbonique et autres, qui se trouvent dans la chambre D et les refoule au dehors. Enfin une hotte H recueille les

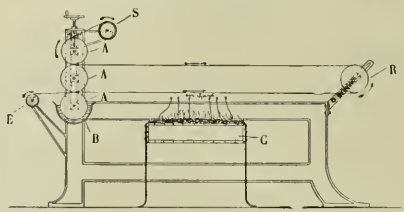


Appareil pour imperméabiliser les tissus.

gaz qui peuvent s'échapper par l'ouverture pratiquée dans la paroi de la chambre D pour le passage du tissu.

Procédé de baignages successifs pour l'apprêt des tissus avec intervalle de sèche entre chaque baignage sans discontinuité (*Société F. Bertrand*) (B. F. 334890, 14 août 1903-5 janv. 1904).

La machine comprend essentiellement 3 ou un plus grand nombre de rouleaux placés les uns au-dessus des autres, tels que A, A', A'', à pression



Machine pour apprêter les tissus.

réglable. Le rouleau inférieur A tourne dans un bassin B contenant l'apprêt.

Le tissu placé en tête de la machine sur un rouleau E vient s'engager entre A et A' pour s'imprégner d'apprêt, puis est séché par un moyen quelconque, soit une terrasse C par exemple, durant son trajet à un rouleau de renvoi R, uni ou extenseur, et à rapprochement variable. De là, le tissu vient passer entre A' et A'', où il s'humecte de nouveau, puis vient s'enrouler en S sur un rouleau de sortie.

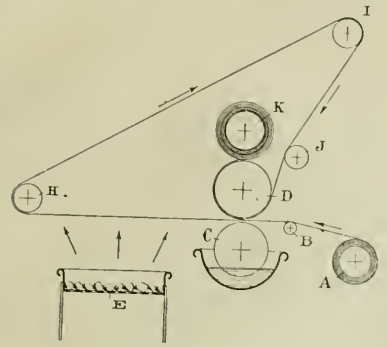
Suivant le genre de tissu à apprêter, on peut augmenter le nombre de rouleaux mouilleurs tels que A, A', A'', et par suite celui des rouleaux de renvoi tel que R.

Add. 2255 du 14 sept. 1903-8 fevr. 1904.

Comme variante au brevet principal, le tissu à apprêter se déroulant d'un cylindre A, passe sur un renvoi B et reçoit une première charge d'apprêt entre les rouleaux mouilleurs CD, puis il subit une sèche en passant sur une terrasse E; au lieu d'employer une terrasse, on pourrait utiliser un mode de séchage quelconque, par exemple des brûleurs à gaz isolés du tissu par une toile métallique, de l'air chaud ou appareils à circulation de

vapeur, etc., et combiner au besoin le chauffage avec une ventilation énergique pour hâter le séchage.

Le tissu passe ensuite sur deux renvois III; puis il est étendu par un extenseur J et subit de nouveau une nouvelle charge d'apprêt entre les rouleaux mouilleurs CD, avant de s'enrouler sur le cylindre K.



Appareil pour l'apprêt des tissus.

Le cylindre A peut recevoir l'action d'un frein quelconque, de manière à ce que le tissu se déroule avec plus ou moins de facilité et ait, par conséquent, la tension voulue pendant tout le cours de l'opération. Quant au cylindre H, il peut se déplacer dans le sens longitudinal de la machine en glissant sur les longerons du bâti de celle-ci. Cette disposition permet de le rapprocher de l'axe du rouleau C pour l'entrée du tissu, et de l'éloigner progressivement jusqu'à la position qu'il doit occuper, afin de régler la tension du tissu.

DIVERS. — IMPRESSION

BLEU DE PRUSSE développé sur rouge turc fini, par M. **ERN. BONTEMPS** (*Bull. Soc. ind. Chim. Mulhouse*, 1903, p. 349).

Ces dernières années, la soude caustique a été d'un emploi utile dans la fabrication des toiles peintes pour obtenir des blancs sur ponceau. Certaines fabriques ont, au moyen de ce produit, remplacé la fabrication du genre rouge turc avec enlevages à la cuve décolorante par celle à la soude caustique, où l'indigo fixé sur la fibre vient prendre la place du bleu de Prusse.

La soude caustique remplit d'une manière complète son rôle de rongeant dans certains genres de fabrication. Il est donc intéressant de s'en servir pour obtenir un bleu sur rouge turc fini pouvant concourir avec l'indigo, que l'on n'arrive à développer sur la fibre que par un procédé très délicat et nécessitant un fourlardage en glucose.

On peut obtenir un gros bleu au fer qui résiste aux savonnages les plus énergiques en chauffant, au bain-marie, du prussiate rouge de potasse en poudre dans de la soude caustique, à la température de 40 à 45° B. On verse cette solution refroidie sur l'épaississant, qui se compose d'amidon blanc et de britishgum délayés dans de l'eau. Les pièces de rouge turc fini, surimprimées avec cette couleur, sont passées en fixage de Mather-Platt, puis en acide sulfurique à 6° B. renfermant environ 50 gr. de sulfate ferreux par litre. Le bleu de Prusse se développe ainsi sur la fibre très solide à tous les traitements, comme le montre l'échantillon ci-contre (1).

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **HENRI SCHMID** (*Bull. Soc. ind. Chim. Mulhouse*, 1903, p. 350).

Ce pli se rapporte à un *procédé de l'enlevage bleu de Prusse* par la méthode alcaline sur un rouge turc fini.

A cet effet, M. Bontemps dissout du prussiate rouge dans la soude caustique, imprime cette dissolution épaissie sur le rouge turc fini, passe par le petit Mather-Platt et dégomme dans l'acide sulfurique 5° B., additionné de 50 gr. de sulfate ferreux par litre.

Je n'ai pas trouvé d'antériorité au procédé de M. Bontemps, et je propose son insertion dans le Bulletin.

Comme, dans le procédé décrit dans le pli 698, le rôle du prussiate rouge n'est pas d'enlever le rouge d'alizarine qui se trouve désagrégé par la simple action caustique et qu'au vaporisage ce sel, en milieu alcalin, se transforme tout de même en prussiate jaune, il est préférable, à mon avis, de partir directement de ce dernier composé. En outre, il paraît plus simple de réunir, dans la couleur d'enlevage même, tous les éléments nécessaires à la formation du bleu de Prusse et de supprimer le fer dans le dégommage acide.

Dans ce but, on sursature du nitrate ferrique, additionné de glycérine, par la soude caustique, et on y ajoute la quantité de ferrocyanure alcalin qu'il faut pour faire du bleu. Le tout reste dissous; on épaissit et on imprime. Par le passage en acide sulfurique, après le vaporisage, la formation du bleu a lieu.

En ajoutant à la couleur du plombite de soude et en passant en chrome après le dégommage sulfurique, on réalise le vert, et ce procédé d'enlevage par la méthode alcaline permet d'obtenir exactement la même nuance et la même vivacité de bleu et de vert que dans l'article à la cuve décolorante ou à l'indigo.

HYDROSULFITE NF (HÖCHST) (Note sur l'emploi de l'), par M. **OSCAR-F. ALLISTON** (*Bull. Soc. ind. Chim. Mulhouse*, 1903, p. 346).

La pureté du blanc laisse souvent à désirer dans l'article rouge fond blanc fait au moyen des couleurs diazoïques. Tel est le cas dans l'impression de la paranitraniline diazotée épaissie sur tissu foulardé en β-naphtolate de soude.

L'impureté du blanc provient soit d'un fardage à l'impression, soit d'un excès de naphtol dans la préparation, et très souvent le passage des pièces en acide avant le lavage n'évite pas cet accident.

Les pièces, dans ce cas, sont chlorées, mais le chlorage a deux inconvénients.

Le chlore, pris assez fort pour l'obtention d'un bon blanc, ternit le rouge, et, par suite d'une action chimique sur cette couleur, communique aux pièces une odeur d'iodoforme.

Un savonnage ou un passage en bisulfite de soude suffisent, il est vrai, pour la faire disparaître.

(1) Cet échantillon a été déposé dans les archives de la Société.

L'emploi de l'hydrosulfite NF (de Höchst) nous donne un moyen simple et très efficace pour purifier les blancs sans ternir le rouge. Il suffit de plaquer ou de foularder les pièces, lavées et savonnées, avec une solution de :

10 à 15 gr. d'hydrosulfite NF par litre d'eau de gomme, de bien sécher et de vaporiser 3 à 5 minutes.

Cette application d'hydrosulfite NF est encore bien plus utile lorsque le rouge est accompagné d'un noir diazoïque.

Les marques S. et D. P. du noir azophore, sur lesquelles j'ai porté principalement mes essais, résistent très imparfaitement au chlore, l'un et l'autre virant au brun, ce qui n'est pas le cas pour un traitement à l'hydrosulfite NF, qui, la plupart du temps, évite aussi un savonnage, ou un passage en bisulfite.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **THEOD. STRICKER** (*Bull. Soc. ind. Chim. Mulhouse*, 1903, p. 348).

Vous avez renvoyé à mon examen la note de M. Alliston, concernant l'emploi de l'hydrosulfite NF de Höchst pour purifier les blancs dans l'article rouge Para sur fond blanc. On sait que, dans cet article, les blancs laissent souvent à désirer, malgré un linissage rapide après impression, surtout si les couleurs imprimées simultanément, comme par exemple du noir réduit, exigent un vaporisage.

En foulardant d'après le procédé de M. Alliston, en hydrosulfite NF, séchant et vaporisant quelques minutes, on rétablit le blanc d'une façon parfaite.

L'hydrosulfite ordinaire est trop instable pour pouvoir être appliqué de la même façon, même en vaporisant de suite le tissu après l'avoir imprégné d'hydrosulfite, sans le sécher préalablement, on n'arrive pas à purifier les blancs comme avec le produit de Höchst.

Le procédé de M. Alliston est donc nouveau et très efficace, et je vous propose de voter l'insertion de la note au *Bulletin*.

RAPPORT sur un NOIR présenté au concours pour le prix N° 19, sous la devise : « Patience et longueur de temps », par M. **HENRI GROSHEINTZ** (*Bull. Soc. ind. Chim. Mulhouse*, 1903, p. 344).

Dans sa séance du 8 juillet 1903, le Comité de chimie a renvoyé à mon mémoire présenté au concours pour le prix N° 19, concernant un noir et portant comme devise : « Patience et longueur de temps ».

Le mode d'emploi indiqué par l'auteur est le suivant :

300 noir ;
30 acétine ;
20 bisulfite de soude à 40° ;
650 épaississant d'amidon et adragante.

Imprimer sur tissu de coton blanchi, vaporiser pendant 1 heure et savonner.

Cette recette, appliquée telle quelle, a donné de très bons résultats, et voici les observations que mes essais m'ont permis de faire :

1° La conservation de la couleur préparée comme ci-dessus est très satisfaisante : après huit jours de date, elle est encore aussi bonne qu'à l'état frais ;

2° La nuance du noir est bonne surtout en petites surfaces, mais a un reflet brun en grande surface et demanderait un nuançage par un colorant approprié ;

3° La résistance du noir au savon bouillant ne laisse rien à désirer (1) ;

Il en est de même au débouilli avec : 5 gr. savon blanc de Marseille, 5 gr. Solvay, 1 000 eau, pendant 1 heure au bouillon ;

4° Résistance au chlore. Le chlorure de chaux à 7° donne un noir brun.

Le mélange de :

50 chlore à 7° ;
5 craie ;
945 eau froide,

appliqué pendant 10 minutes, n'agit pas sur le noir à examiner, tandis qu'il dégrade fortement le noir d'aniline. Par contre, le chlorage au tambour le ronssit légèrement, mais la nuance est ramenée par un savon bouillant ;

5° L'action des acides sulfurique, chlorhydrique oxalique, tartrique, etc., étendus est nulle ;

6° L'acide sulfureux gazeux n'a aucune action même sur les échantillons humectés d'eau ;

7° La résistance à la lumière et à l'air est de premier ordre ;

8° Les essais dynamométriques relatifs à l'affaiblissement du tissu par ce noir sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Le tissu blanc.....	résistance	100
Un noir au campêche + AcCr.	—	94
Le noir à essayer.....	—	87

Ce petit affaiblissement est assez inexplicable, peut-être eût-il fallu augmenter dans la recette la quantité de bisulfite de soude ?

Le manque de produit m'a empêché de continuer des essais dans ce sens ;

9° Ce noir peut s'associer à toutes les couleurs vapeur, albumine ou autres, et n'est influencé par aucun traitements usuels de finissage, tels que chromage, émétiquage ou acides faibles, savonnages ;

10° Enfin, ce noir se fixe également sur laine et sur soie.

Je crois que, d'après les résultats des essais ci-dessus, ce noir répond aux conditions du programme fixé pour le prix n° 19, et vous propose, en conséquence, de décerner à l'auteur de ce colorant la médaille d'argent (2) afférente à ce prix.

(1) Des échantillons de tissu imprimé sont déposés aux archives de la Société.

(2) D'accord avec ces conclusions, la Société industrielle, dans sa séance du 25 novembre 1903, a décerné à l'auteur une médaille d'argent.

L'ouverture du pli : « Patience et longueur de temps » désigne comme lauréat les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, avec la mention que l'auteur véritable est M. Camille Schœn, chimiste dans ladite maison.

BIBLIOGRAPHIE. — Vient de paraître : la troisième édition du **Traité des Apprêts**, de J. Depierre. Nous en rendrons compte dans notre prochain numéro.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 89. — Tome VIII — 1er mai 1904

NOUVELLES CLASSES DE COLORANTS POUR LAINE ET NOUVEAUX RÉACTIFS DES ALDÉHYDES

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

I. J'ai montré (*R. G. M. C.*, 1909, p. 216) qu'en traitant en liqueur acide, au moyen de l'aldéhyde formique et du bisulfite de soude, des colorants, des leucobases ou des chromogènes renfermant des groupes NH^2, on les transformait en colorants à fonctions acides.

Si l'on substitue l'*hydrosulfite de soude* au bisulfite dans cette réaction, on obtient de nouveaux colorants différents des premiers. Par exemple, la solution de fuchsine ou de fuchsine acide décolorée par l'hydrosulfite, additionnée d'acide minéral et d'aldéhyde formique, puis chauffée, donne de nouveaux colorants violet rouge.

II. La solution de fuchsine ou de fuchsine acide, décolorée par l'hydrosulfite, additionnée d'acide minéral, puis simplement chauffée, donne de nouveaux colorants rouges, différents des fuchsines.

III. On sait que les diazoïques des amines primaires traités par SO^3NaH sont transformés en dérivés hydraziniques sulfonés. Le chlorure de diazobenzène, $C^6H^5N = NCl$, donne le phénylhydrazine-sulfonate de sodium, $C^6H^5NH.NH.SO^3Na$. Ce dernier, traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, est converti en chlorhydrate de phénylhydrazine, $C^6H^5NH = NH^2HCl$.

En traitant par SO^3NaH les dérivés diazoïques de certains colorants basiques (fuchsine, safranine, etc.) ou d'amines primaires substituées (nitranilines, nitrotoluidines, etc.), ou de diamines (benzidine, etc.), j'ai obtenu de nouveaux colorants à fonction acide.

Pour la fuchsine, par exemple, on diazote à la manière ordinaire, en présence de glace, une solution renfermant : 0 gr. 5 fuchsine, 2HCl, 500 eau. A la solution du diazoïque, on ajoute 12 gr. de bisulfite de soude à 35° B. et laisse au contact 24 heures : la solution prend une nuance orange. On la chauffe alors au bain-marie vers 60°, et on y ajoute 12 gr. de HCl à 21° B. ; puis on continue à chauffer. La liqueur devient d'un beau violet foncé et teint la laine en une belle nuance prune.

Le diazoïque de la safranine, traité de même, donne un colorant soluble teignant la laine en grenat ; il se forme en même temps un corps brun insoluble.

La leucobase, provenant de la condensation du benzhydrol et de l'acide *m.*-sulfanilique (*o.*-sulfonée, *p.*-aminée), oxydée par PbO^2, diazotée et traitée par le bisulfite de soude et l'acide chlorhydrique, donne un vert solide aux alcalis.

Les nitranilines, dans les mêmes conditions, donnent un jaune assez pâle ; la benzidine donne un colorant teignant la laine en orangé.

IV. On obtient une autre série de colorants beaucoup plus beaux si, dans la préparation de ceux provenant de l'action du bisulfite sur les diazoïques, on ajoute, immédiatement après le bisulfite et l'acide, une certaine quantité d'une aldéhyde (formique, benzoïque) ou d'un sucre. Les hydrazines complexes se transforment probablement en hydrazones et en osazones.

La fuchsine, dans ces conditions, donne un colorant beaucoup plus bleu que le premier, teignant aussi la laine sur bain acide.

Le jaune de la *p.*-nitraniline, qui était très pâle, devient, par l'action de l'aldéhyde benzoïque ou du glucose, un bel orange, teignant en nuances nourries.

V. Si l'on remplace le bisulfite de soude par l'hydrosulfite de soude dans les deux séries précédentes (III et IV), on obtient de nouvelles classes de colorants, possédant d'autres nuances, avec plus de vivacité.

Par exemple, en faisant réagir simultanément l'aldéhyde benzoïque et l'hydrosulfite de soude sur le diazoïque de la fuchsine ou de la fuchsine acide, le colorant obtenu est franchement bleu. Peu soluble dans le cas de la fuchsine non sulfonée, le colorant est parfaitement soluble dans le cas de la fuchsine acide.

M. Nœlting (1) a constaté avec toute une série d'aldéhydes que la réaction est générale et donne toujours des bleus analogues à celui de la benzaldéhyde.

Nouveaux réactifs des aldéhydes. — Le réactif de Schiff, pour la caractérisation des aldéhydes, consiste en une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. J'ai trouvé que la solution de fuchsine décolorée par l'hydrosulfite, ainsi que la solution du diazoïque de la fuchsine décolorée par l'hydrosulfite ou le bisulfite, constituent pour les aldéhydes des réactifs plus sensibles que celui de Schiff.

POUR L'HISTOIRE D'UNE IDÉE

Par M. PELLIZZA.

Dans le pli n° 1361 de la Société industrielle de Mulhouse du 15 décembre 1902, daté de Moscou du 10 décembre, et déposé par la Manufacture Em. Zundel, on lit : « La même combinaison (sel de zinc de l'hydrosulfite formaldéhydé) se produit en quelques minutes en maintenant à l'ébullition un mélange de formaldéhyde-bisulfite avec du zinc en poudre et de l'acide acétique. »

MM. les auteurs du pli en question ne nous en voudront pas si, par une légitime, du moins excusable connexion d'idées, nous nous rappelons les plis n°s 1102 et 1106 de la Société industrielle de Mulhouse, présentés avec M. Louis Zuber, les 6 et 22 avril 1899 et imprimés dans le *Bulletin* (séance du 10 janvier 1900).

La réaction citée paraît destinée à prouver qu'ils ont imaginé et essayé toutes les façons, et *pour la première fois*, de produire l'hydrosulfite de zinc (ou de soude) formaldéhydé.

Ce n'est par pour prouver le contraire, ni en contester toute l'originalité, mais plutôt pour établir le fil de continuité entre l'ancienne méthode du rongeant à la poudre de zinc et bisulfite alcalin (pratiquée peut-être nulle part, mais citée partout) et cette découverte de la combinaison hydrosulfite-formaldéhyde, que nous revenons au pli ci-dessus, d'autant plus qu'on dirait que les quelques lignes citées ont été écrites exprès pour combler toute lacune. Et en effet nous disions : « Dans le but de rendre pratique la réduction sur fibre des azos (ou de l'indigo) au moyen des hydrosulfites, nous avons imaginé de rendre stable le mélange poudre de zinc et bisulfite alcalin jusqu'à la température du vaporisage, en combinant ce dernier à une aldéhyde ou une cétone. La formation de l'hydrosulfite libre a lieu à 100° et, consécutivement, la rapide et complète réduction des colorants. La couleur d'impression dans les conditions ordinaires se conserve très bien ; les blancs sur rouge de *p.*-nitraniline, etc., sont parfaits. »

Nous n'avons pas osé être aussi affirmatifs que les auteurs du pli n° 1361 ; dans nos conditions, il serait même quelque peu difficile de supposer d'abord la formation des hydrosulfites au lieu de la scission du bisulfite-aldéhyde.

En tout cas, cette hypothèse paraît leur avoir suggéré la formation de l'hydrosulfite aldéhyde ; c'est assez pour ne pas trop lui en vouloir.

Les idées enfantent les idées (Brid'oison disait qu'on est toujours l'enfant de quelqu'un), et nous ne croyons pas nous tromper en expliquant ainsi la genèse d'une belle découverte. Le spectacle de la chenille ne diminue pas la beauté du papillon.

A. PELLIZZA.

SUR LA CONSTITUTION DE LA CELLULOSE (2)

Par M. A.-G. GREEN.

La formule empirique de la cellulose est $C^6H^{10}O^5$; mais généralement, sans raisons bien sérieuses, on admet un multiple de cette formule, au moins $C^{12}H^{20}O^{10}$. L'adoption d'une formule en C^{12}, plutôt qu'en C^6, semble reposer sur l'existence admise de dérivés tri et penta-nitrés, $C^{12}H^{17}O^7(ONO^2)^3$ et $C^{12}H^{15}O^5(ONO^2)^5$. Mais l'existence de ces corps est plus que douteuse, depuis que l'on a reconnu qu'il peut se produire une fixation d'eau lors de la nitration de la cellulose. Les termes définitifs de la réaction consisteraient non seulement en éthers de l'acide nitrique, mais encore en produits d'hydratation et peut-être de condensation.

Il semble que le fait d'être un corps colloïdal et difficilement soluble ait agi pour faire attribuer un poids moléculaire élevé à la cellulose. Mais cette raison n'est pas suffisante, et l'on n'a pas songé à appliquer des formules moléculaires plus élevées à l'alumine et à la silice, sous prétexte que ces deux corps donnent des hydrates colloïdaux.

Tout au plus pourrait-on invoquer l'état colloïdal de la cellulose pour expliquer certaines de ses propriétés physiques, comme son impuissance à cristalliser, son insolubilité, etc.

La solubilité de la cellulose, sans modifications

(1) Voy. *B. G. M. C.*, 1904, p. 108.

(2) *Zeitschrift für Farben und Textil Chemie*, 1904, p. 97.

chimiques, dans le zincate de soude ou la solution ammoniacale de cuivre, d'où les acides et les sels la reprécipitent inaltérée, conduit à admettre la résolution d'un agrégat colloïdal en molécules élémentaires et la solubilité dans les alcalis de la cellulose prise à ce dernier état.

Je suis donc d'avis, tant que de nouveaux arguments n'auront pas été produits en faveur de l'adoption d'un poids moléculaire plus élevé, d'admettre pour la cellulose la formule simple $C^6H^{10}O^5$.

On n'a pas, jusqu'à présent, établi de formule de structure de la cellulose rendant compte de toutes ses propriétés. Une pareille formule devrait pouvoir expliquer l'ensemble des faits suivants :

1° Le dérivé le plus nitré de la cellulose (supposée en C^6) est le trinitré ;

2° Le dérivé le plus acétylé de la cellulose semble, d'après les derniers travaux, être le dérivé triacétylé. L'existence d'un tétracétate est douteuse, mais, même en supposant qu'il existe, il est probable que sa formation est due à des phénomènes d'hydrolyse, qui ont précédé l'acétylisation ;

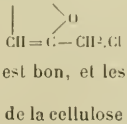
3° Avec la soude concentrée, la cellulose donne une combinaison que l'eau décompose, en même temps que la cellulose s'hydrate (mercerisage). Dans ce nouvel état, la cellulose est beaucoup plus soluble dans les solutions de cuivre ammoniacal et de chlorure de zinc ;

4° Traitée par le sulfure de carbone, l'alcalicellulose se transforme en thiocarbonate de cellulose, facilement soluble dans l'eau (viscose de Cross et Bevan). Ce thiocarbonate est fort instable : les acides, les sels acides ou le chlorhydrate d'ammoniaque le décomposent, en régénérant la cellulose, mais à l'état d'hydrate ;

5° La cellulose ne réagit pas avec la phénylhydrazine ou l'hydroxylamine, et ne semble donc pas renfermer de groupes CO, aldéhydiques ou cétoniques. D'autre part, on peut, par des procédés simples d'hydrolyse, préparer des dérivés qui renferment des groupes CO ;

6° La cellulose donne, comme produit ultime d'hydrolyse au moyen de SO^4H^2, par exemple), le glucose ;

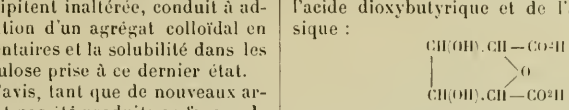
7° D'après Fenton, la cellulose traitée par l'acide chlorhydrique (ou l'acide bromhydrique) sec et à froid donne du chlorméthyl ou du bromméthylfurfurol :



Le rendement est bon, et les corps sont cristallisables ;

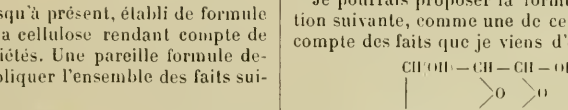
8° L'oxydation de la cellulose donne naissance à l'oxycellulose, dont les propriétés générales sont peu différentes, mais qui présente un caractère nettement acide. Distillée avec de l'acide sulfurique étendu, l'oxycellulose donne du furfurol :

9° Faber et Tollens ont établi que l'oxycellulose, bouillie avec un lait de chaux, donne de l'acide dioxybutyrique et de l'acide isoglucosique :

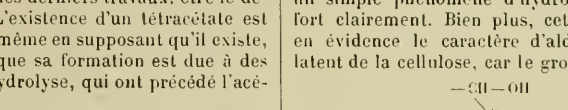


10° Will a montré que les nitrocelluloses, sous l'action de la soude étendue, donnent des acides oxypyruviques : $CH^2(OH).CO.CO^2H$.

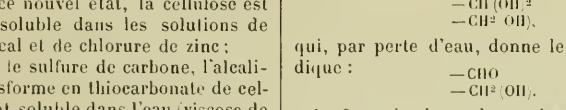
Je pourrais proposer la formule de constitution suivante, comme une de celles qui rendent compte des faits que je viens d'exposer :



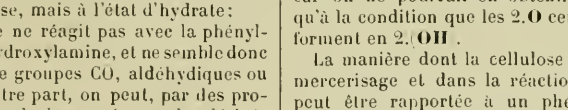
On voit que la cellulose serait un anhydride interne du glucose. La formation de celui-ci par un simple phénomène d'hydrolyse se conçoit fort clairement. Bien plus, cette formule met en évidence le caractère d'aldéhyde à l'état latent de la cellulose, car le groupe :



se transforme, par fixation d'eau, en :

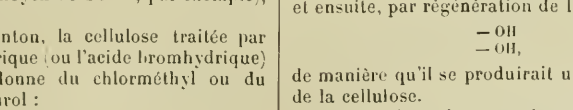


qui, par perte d'eau, donne le groupe aldéhydique :

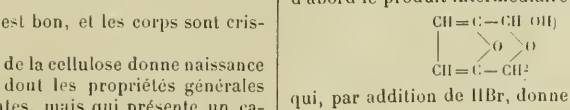


La formule s'accorde aussi avec la formation des dérivés trinitrés et triacétylés, comme termes supérieurs de l'éthérification de la cellulose, car on ne pourrait en obtenir de plus élevés qu'à la condition que les 2.**O** centraux se transforment en 2.(**OH**).

La manière dont la cellulose se comporte au mercerisage et dans la réaction de la viscose peut être rapportée à un phénomène de ce genre : les **O** donneraient avec la soude



et ensuite, par régénération de la cellulose,

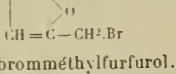


de manière qu'il se produirait une hydratation de la cellulose.

Enfin la formule proposée explique simplement et clairement la remarquable réaction découverte par Fenton. Par hydratation, on aurait d'abord le produit intermédiaire :

qui, par addition de HBr, donnerait :

et, par élimination d'eau :



c'est-à-dire l'ω-bromméthylfurfurol.

Il faut remarquer que le produit intermédiaire possède la formule empirique de la *lignine*, $C^6H^6O^3$, corps qui accompagne la cellulose dans la fibre du bois. Cela donne une explication physiologique de la parenté qui existe entre la lignine et la cellulose. Les réactions colorées, observées par Fenton avec ses nouveaux dérivés, semblent aussi la démontrer.

Les autres réactions de la cellulose s'expliqueraient d'une manière analogue avec la formule proposée. Du reste, l'adoption d'un poids moléculaire plus élevé pour la cellulose n'entraînerait que de faibles changements dans cette formule, en particulier pour ce qui concerne les liaisons de l'oxygène.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(4e article.)

3° Des huiles pour rouge d'Andrinople.

Les huiles employées actuellement dans les ateliers de teinture en rouge d'Andrinople sont de diverses sortes et de diverses compositions; on peut cependant les diviser en trois classes principales :

1° Des huiles tournantes naturelles proprement dites, ou obtenues par des agents naturels;

2° Des huiles tournantes artificielles obtenues par l'action des acides minéraux comme acides sulfuriques, nitriques, etc.;

3° Des huiles tournantes composées ou corps gras provenant de mélanges ou de réactions oxydantes, leur donnant les propriétés émulsives nécessaires pour les employer comme huiles tournantes.

a. Les premières sont, en général, des huiles fermentées ou devenues acides par le temps. Leur emploi remonte aux époques lointaines; elles possèdent la propriété de s'émulsionner et former des solutions d'un blanc laiteux dans les lessives alcalines faibles.

On les obtenait, et on peut les obtenir encore quelquefois avec les huiles d'olive généralement.

On laissait séjourner dans des bassines cimentées à large surface, les huiles que l'on voulait rendre « tournantes ».

Ces huiles étaient répandues sur ces aires, en mince couche, et abandonnées à l'action oxydante de l'atmosphère.

Elles devenaient rances à la longue, et finalement acquéraient peu à peu la propriété « tournante ».

Actuellement, on trouve dans le commerce différentes marques fabriquées par des procédés détournés.

Ce sont :

1° Les huiles d'olives naturelles tournantes;

2° Les huiles d'arachides naturelles tournantes;

3° Les huiles spéciales « tournantes » et « fixées » huiles oxylines, minérales ou végétales.

Ces dernières sont fabriquées par diverses maisons; elles possèdent la propriété de s'émulsionner en tout temps, sans perte de cette propriété.

On les emploie avec sécurité, plus facilement que les huiles naturelles, qui sont susceptibles de fournir des teintures trop grasses et trop difficiles à dégorger dans la suite.

En tout cas, on les applique toutes, en général, de la même façon : c'est-à-dire qu'on donne 5 à 6 bains blancs d'huiles tournantes successivement avant le mordançage. Nous verrons, d'ailleurs, plus loin, les diverses méthodes d'application de ces huiles oxydées.

Les rouges obtenus avec ces sortes d'huiles sont les qualités les meilleures que l'on puisse encore obtenir.

Les beaux rouges d'Andrinople, devant être d'une solidité exceptionnelle au blanchiment, sont ainsi exécutés. L'unisson de la nuance est parfaite, et la teinture est pénétrée jusqu'au cœur même des fibres. La douceur au toucher, la vivacité, le brillant de la nuance ne peuvent être obtenus avec autant de perfection que par ces méthodes anciennes, *mais encore réservées à l'obtention des belles qualités*.

Seule, la difficulté d'obtenir des nuances absolument indégorgeables à l'aide de ces méthodes est un léger obstacle à son expansion : mais, dans la pratique, on arrive facilement à un degré acceptable par le commerce et qui surtout est compensé par les innombrables autres qualités supérieures obtenues.

b. Les secondes sont des huiles traitées par les acides minéraux forts, tels que les acides sulfurique et nitrique.

C'est à M. Horace Kœchlin que l'industrie est redevable de cette méthode de pré-

paration des huiles pour rouge turc, qu'on appelle plus spécialement sulfo-oléiques ou sulforiciniques, suivant la provenance de l'huile employée.

Elles possèdent exactement la même propriété, de se dissoudre ou de s'émulsionner dans les lessives alcalines ou dans l'eau ammoniacale.

Pour les préparer, on fait usage d'acide sulfurique; on obtient alors des acides sulfo-gras.

On fait couler en mince filet, et doucement, l'acide sulfurique dans l'huile fluide maintenue constamment en agitation, en évitant autant que possible l'échauffement trop considérable qui peut se produire.

La durée de l'opération se prolonge en conséquence.

Lorsque la combinaison est effectuée; on laisse reposer environ 12 heures; puis on lave en plusieurs fois l'acide sulfoné huileux ainsi obtenu avec de l'eau salée froide ou tiède, suivant le degré de fluidité, en laissant surnager chaque fois l'acide sulfo-gras, et séparant la couche aqueuse inférieure salée et acide, jusqu'à ce que l'acidité de ces eaux de lavage ait disparu.

On sature ensuite l'acide sulfo-huileux par un alcali, soude ou ammoniaque; on obtient alors le sel sodique ou ammoniacal, qui sert habituellement aux huilages des cotons.

Si on fait usage d'acide nitrique fumant, le procédé est le même; seulement il faut quelquefois chauffer légèrement pour que l'attaque ait lieu.

On obtient encore une huile nitrée qui s'émulsionne parfaitement dans les lessives alcalines après saturation.

Suivant les proportions d'acide plus ou moins grandes employées à l'attaque de l'huile, on obtient des composés qui se dissolvent complètement dans l'eau alcaline avec limpidité parfaite, ou qui forment simplement des émulsions ou bains blancs.

On emploie, en général, l'huile de ricin pour l'obtention de ces composés, et les sulforicinates d'ammoniaque sont les plus employés aux huilages des cotons. Presque toutes les huiles peuvent servir d'une façon analogue à la formation de ces composés, et même quelques corps gras. Les oléines de saponification ou de distillation donnent des sulfo-oléinates analogues; les suifs et matières grasses animales également. Il suffit d'opérer les réactions et les lavages à une température fixée pour maintenir la fluidité.

Les propriétés capitales des sels alcalins sulfo-gras ou nitro-gras solubles ainsi obtenus sont :

1° *De faciliter l'émulsion des huiles naturelles non tournantes dans les eaux légèrement alcalines*; 2° *de dissoudre en quelque sorte tous les corps gras.*

Exemple. — Lorsqu'on mélange ensemble parfaitement, de façon à former une pâte ou une graisse homogène, une huile végétale, animale ou minérale non tournante, avec un sulforicinate d'ammoniaque ou un autre sel sulfo-gras quelconque, on obtient un mélange qui forme une émulsion laiteuse avec les eaux alcalines; on obtient donc un bain blanc qui peut parfaitement servir aux huilages des cotons.

Cette propriété très importante peut être mise à profit pour obtenir des huiles pour rouge de propriétés particulières.

Exemple :

Le sulforicinate d'ammoniaque normal, c'est-à-dire celui qui se dissout d'une façon absolue et limpide dans l'eau ammoniacale, donne en teinture une nuance d'un rouge vif, tirant plutôt sur le ponceau; la laque formée est sèche au toucher; solide aux savonnages et lessivages, mais moins solide au blanchiment par les hypochlorites alcalins.

Un mélange de sulforicinate normal et d'huile de ricin non sulfonée, ou autre sorte d'huile naturelle, donne une émulsion laiteuse, autrement dit un bain blanc, dont l'emploi en teinture donne un rouge de nuance plus violacée, de toucher plus doux et de solidité plus grande à l'action des agents de décoloration (hypochlorites).

Suivant la proportion plus ou moins grande d'huile non sulfonée mélangée, on obtient des rouges plus ou moins solides aux hypochlorites; mais les nuances deviennent de plus en plus difficiles à aviver à mesure que la quantité d'huile non sulfonée augmente. Il faut alors un vaporisage de plus en plus puissant. Au-delà d'une certaine limite, soit 1/2 sulforicinate normal et 1/2 huile ordinaire, les nuances deviennent trop ternes et trop grasses au toucher; cette proportion ne doit pas être dépassée pour un bon rendement général.

c. Enfin les huiles de la troisième catégorie sont moins connues pour la production du rouge turc; on peut les obtenir par l'action des corps halogènes : chlore, brome, etc., sur les huiles végétales ou animales; ou encore par le mélange des sels alcalins des corps gras sulfonés, obtenus précédemment avec les huiles d'origine minérale, telles que valvolines, huile de pétrole, de schiste, etc. (1).

4° Des mordants pour rouge d'Andrinople.

Les principaux mordants employés actuellement pour la fabrication des rouges d'Andrinople sont assez nombreux; ils dérivent tous en général des aluns de potasse, de soude ou d'*ammoniaque* (de préférence), ou des sulfates d'alumine.

Le plus généralement, on emploie des mor-

(1) Cette question a été traitée plus spécialement par l'auteur dans la *Revue générale de chimie pure et appliquée* du Dr Joubert, numéro du 8 mars 1903.

dants composés, acéto-sulfates d'alumine, obtenus en neutralisant des solutions d'alun d'ammoniaque avec du sel Solvay, jusqu'à légère précipitation d'alumine ; puis redissolvant ce léger précipité, avec une proportion convenable d'acide acétique.

Dans quelques cas, pour les rouges grand teint aux huiles tournantes, on emploie simplement comme mordant une dissolution d'alun; mais on ne doit pas sécher les fibres ainsi mordancées, on doit les laisser séjourner simplement sur le mordant, environ 24 heures; puis on les lave et on les teint.

Voici ci-dessous un exemple de mordant acéto-sulfate d'alumine, employé assez généralement, et qui se décompose facilement sur les fibres, en cédant toute son alumine.

Pour 1 000 lit. de mordant, on dissout 120 k. d'alun d'ammoniaque, ou 100 k. de sulfate d'alumine pur et exempt de fer, dans 500 lit. d'eau bouillante. On laisse refroidir à 40° C. environ; puis on ajoute une solution froide de 25 k. de sel Solvay dans 250 lit. d'eau, en agitant vivement pour que l'acide carbonique se dégage facilement. Après addition, on obtient un léger trouble persistant d'alumine, que l'on redissout par addition de 20 à 25 lit. d'acide acétique du commerce à 40 % $C^2H^4O^2$. On parfait ensuite au volume de 1000 lit. par addition d'eau froide.

Dans d'autres cas, lorsque l'on veut obtenir des acétates d'alumine plus purs, on opère par double décomposition entre l'alun d'ammoniaque et l'acétate de plomb, ou encore en dissolvant simplement l'alumine en gelée récemment précipitée et lavée dans l'acide acétique.

L'aluminate de soude est quelquefois employé pour obtenir en combinaison avec les huiles pour rouge des mordants rapides applicables en une seule fois sur les fibres.

Nous verrons plus loin la composition de ces divers mordants.

Outre les acétates d'alumine, on emploie depuis quelques temps les formiates, qui contiennent, à poids égal, beaucoup plus d'alumine que les acétates, puisque le poids atomique de l'acide formique est plus faible.

Citons encore comme mémoire les mordants composés à l'hyposulfite de soude, les tartrates doubles d'alumine et d'ammoniaque, et enfin les mordants composés d'alumine et d'étain.

Ces derniers sont d'un emploi courant. On les obtient, en général, en mélangeant aux mordants d'alumine ci-dessus obtenus divers sels d'étain composés, tels que chlorostannates d'ammoniaque (sel pinck ou *pink salt*), les tartrates doubles d'étain et d'ammoniaque, les chlorotartrates d'étain ammoniacaux, etc. Quelquefois encore, en introduisant ces divers sels alcalins dans les huiles pour rouge. Nous verrons dans la suite, en décrivant les divers procédés de teinture, la préparation des bains spéciaux, huiles ou mordants, à l'aide de ces divers composés.

Signalons simplement la présence favorable du tartrate d'étain ammoniacal en combinaison avec le mordant d'alumine pour donner une adhérence plus forte à la laque d'alizarine, et permettre, avec l'emploi d'huiles tournantes fixées et bien oxydées, d'obtenir des teintures bien unies et faciles à dégorger par les opérations que nous indiquerons plus loin (1).

5° Savons et lessives.

Les savonnages et lessivages des rouges d'alizarine ont une grande importance sur les qualités des laques obtenues et fixées sur les fibres. Suivant les résultats que l'on désire, il faudra faire usage ou de savons alcalins, ou de savons complètement neutres, ou quelquefois même de savons acides (sulfo-oils ou acides sulfo-gras), pour obtenir des laques répondant aux propriétés demandées.

Les lessives sont en général des solutions de carbonate de potasse ou de sel Solvay, additionnées quelquefois d'une petite quantité de savon.

Les lessives caustiques sont en général trop énergiques, et, pour des rouges obtenus avec les nouveaux procédés, il faut mieux ne pas les employer par crainte de dégrader trop fortement la laque sans résultat appréciable. Pour les rouges anciens à 6 ou 7 bains d'huiles, où un dégraissage énergique s'impose, on pourra employer quelquefois ces lessives légères et additionnées d'un peu de savon (lessives à 0°.5 ou 1° B. de potasse ou de soude caustique).

Pour le dégraissage et le dégorgeage des rouges, on emploiera avec avantage les savons mous d'oléine (savons de potasse de 1re qualité). Les savons verts du commerce sont également excellents; ils donnent plus de souplesse et de douceur aux fils et suppriment l'odeur désagréable des sulforicinates. Pour l'opération du rosage avec le sel d'étain, on emploiera de préférence les savons verts, ou un savon d'oléine, composé fabriqué, que nous décrirons dans les opérations de la teinture (savon de dégorgeage).

On emploie, en général, pour les savonnages, des solutions mousseuses, contenant environ 5 à 10 k. de savon vert pour 1 000 lit. d'eau douce. Ces solutions peuvent servir plusieurs fois, en nourrissant à chaque passe de 50 k. savonnée avec 2 ou 3 k. de savon neuf, ceci jusqu'à ce que le bain de savon devienne trop chargé et trop rouge pour que l'on puisse continuer les opérations dans le même bain.

Il est nécessaire, dans ces conditions, d'avoir une barque spéciale de savonnage pour conserver le bain.

(1) Nous avons publié récemment, dans le *Moniteur scientifique*, du Dr Quesneville (numéro du mois de juillet 1903), une étude détaillée des mordants d'alumine et d'étain pour rouge d'alizarine, et y renvoyons le lecteur pour indications complémentaires.

6° Tannins.

Les tannins sont souvent employés dans les opérations du mordançage et de préparation des cotons, ou encore en addition légère aux bains de teinture.

On peut utiliser à cet effet les noix de galles, ou les extraits tannants tels que sumac, dividivi, etc., ou enfin les tannins granulés, et mieux les tannins en poudre.

Ces derniers ont le défaut d'être plus coûteux, mais ils donnent des résultats supérieurs dans la teinture du rouge.

Dans les procédés de teinture à la garance, on employait surtout les noix de galles; on connaissait quatre principales qualités : 1° les galles noires; 2° les galles en sorte; 3° la galle d'Istrie; 4° les galles blanches et légères.

Les galles noires étaient préférées à toutes les autres. Elles sont de la grosseur des noisettes, de couleur gris noirâtre, très pesantes et très difficiles à concasser.

Elles donnent plus de fond et plus de solidité aux couleurs; mais elles sont plus chères et en même temps plus rares (surtout sans être mélangées).

On employait généralement la galle en sorte pour la production des rouges garance, et on connaissait sous ce nom un mélange de galle noire et une galle blanche également dure et pesante.

La galle d'Istrie est épineuse sur toute sa surface; plus légère que les précédentes, elle ne fournit pas autant de fond de couleur et d'éclat que celles-ci.

La quatrième espèce était peu estimée.

Dans la teinture en rouge garance, on mélangeait le sumac à la galle, tant pour diminuer la dose de cette dernière, que pour roser un peu la couleur rouge.

Actuellement, les méthodes d'engallage ou tannage des fibres sont moins employées, et les procédés sont simplifiés d'autant.

Acides pyroligneux et acide acétique.

Ces acides sont retirés des produits de la distillation du bois en vases clos.

Divers appareils et systèmes perfectionnés se sont succédés dans cette industrie; ils consistent, en général, à soumettre les bois durs tels que le chêne, le frêne, le bouleau, le hêtre, etc., à l'action d'une température élevée, en vases clos.

On empile les bûches de bois dans des cornues disposées sur un foyer spécial. On chauffe jusqu'au rouge sombre, et on condense dans des colonnes réfrigérentes, ou des serpentins ajustés à ces cornues, les produits qui passent à la distillation. On recueille ces produits condensés dans des réservoirs spéciaux. 1 stère de bois donne environ 134 lit. d'acide pyroligneux. Le charbon de bois qui reste dans la cornue pèse environ 1/5 du bois employé.

L'acide pyroligneux brut, condensé et recueilli, est brun foncé; il renferme beaucoup de goudron. Pour obtenir l'acide pyroligneux commercial, il suffit de redistiller l'acide brut; mais en général on n'emploie cet acide que très rarement, et on transforme plutôt l'acide brut en acide acétique.

Dans ce but, on transforme l'acide distillé en acétate de sodium ou acétate de calcium par addition de sel Solvay ou de chaux. On laisse déposer les solutions; on les décante lorsqu'elles sont bien claires; on évapore jusqu'à obtenir le sel cristallisé, puis on le chauffe dans des vases peu profonds jusqu'au rouge sombre, de façon à carboniser les matières organiques étrangères : c'est le *frittage*. La matière frittée est redissoute dans l'eau limpide, décantée et filtrée; puis on évapore la solution jusqu'à obtenir de beaux cristaux blancs, transparents et incolores, d'acétate de soude. Ces cristaux sont distillés avec de l'acide sulfurique; on obtient alors de l'acide acétique qu'on purifie par digestion et filtration avec du noir animal, et que l'on rectifie sur du bichromate ou du manganate de potassium. L'acide acétique obtenu est bien blanc et d'une limpidité parfaite.

Dans le commerce, on emploie l'acide acétique à 40 % $C^2H^4O^2$ dénaturé par le phénol.

L'acide acétique sert surtout dans la teinture en rouge d'Andrinople, pour la fabrication des mordants et pour la correction des eaux calcaires employées à la préparation des bains de teinture. Ajouté en petite quantité à ces eaux, il joue un rôle plus favorable que l'acide carbonique en dissolution, en abandonnant la chaux favorable à la formation de la laque que peu à peu, et à mesure que la température du bain s'élève. L'acide carbonique, au contraire, à la faveur duquel le calcaire reste dissous dans l'eau, se dégage à la première chauffe et abandonne la chaux, qui n'a pas encore eu le temps d'entrer en combinaison, et qui se précipite dans le bain de teinture, entraînant avec elle de l'alizarine : tous deux perdus pour la formation de la laque alumino-calcaire d'alizarine.

Acide tartrique et tartrates.

L'acide tartrique et les tartrates jouent un rôle assez important dans la formation des laques d'alizarine pour pouvoir être mentionnés spécialement.

En effet, l'emploi de l'acide tartrique et des mordants tartriques, tels que tartrates d'étain, tartrates d'alumine pour le mordançage des cotons, est très favorable à la beauté, à la solidité de la laque d'alizarine.

Le tartrate d'étain ammoniacal est un sel très peu soluble, comme nous l'avons vu; entrant en combinaison avec le mordant d'alumine, il donne un mordant composé d'une adhérence absolument parfaite, et la laque d'alizarine

obtenue par teinture sur ce mordant ne peut plus être arrachée, même par les lessivages et savonnages énergiques; c'est une des conditions pour obtenir des rouges solides au frottement à sec et d'une grande vivacité.

L'acide tartrique est retiré en général des lies de vin desséchées et des tartres bruts qui se déposent sur les parois des tonneaux dans lesquels on a laissé séjourner le vin.

On dissout les tartres bruts et les lies de vin pulvérisées finement dans l'acide chlorhydrique; on laisse déposer, on décante et on filtre.

La liqueur claire est précipitée par la craie ou par la chaux.

Le tartrate de calcium impur obtenu est lavé à grande eau par décantation, puis par filtration; puis est décomposé par l'acide sulfurique.

Il se forme du sulfate de calcium insoluble et de l'acide tartrique qui reste en solution; on lave le sulfate de chaux déposé, et les liqueurs filtrées d'acide tartrique sont évaporées : il se dépose, pendant l'évaporation, des petits cristaux de sulfate de chaux que l'on pêche et enlève; puis on pousse la concentration jusqu'à ce que l'acide tartrique se précipite à l'état granuleux, état que l'on obtient par l'agitation continuelle des liqueurs pendant l'évaporation.

L'acide granulé est essoré et lavé, puis on le redissout pour l'obtenir en gros cristaux.

Nous terminerons ici ce chapitre des principales matières premières employées à la production des rouges d'alizarine. Il en existe encore une foule d'autres entrant, soit dans la préparation des huiles, des mordants, ou des bains de teinture. Qu'il nous suffise de rappeler qu'une des principales qualités générales que doivent présenter ces produits employés, c'est leur pureté au point de vue du fer. Le fer est en effet le *grand ennemi* à éliminer dans les préparations pour rouge d'Andrinople, pendant les opérations, et jusqu'à ce que la teinture soit complètement achevée. Lorsque sa présence se manifeste malencontreusement dans le cours des opérations, on n'obtient que des nuances ternes ou des taches.

L'étain employé combat légèrement sa présence, mais seulement lorsque les quantités sont minimes.

En cours de description des procédés, nous signalerons chaque fois les passages où il faut surtout l'éviter.

CHAPITRE III

ANCIENS PROCÉDÉS DE TEINTURE EN ROUGE D'ANDRINOPLE.

I. — Par l'emploi de la garance.

Procédé type général. — Voici, *d'après J.-A. Chaptal*, qui forma et dirigea pendant plusieurs années un des plus grands établissements de teinture du coton en rouge d'Andrinople, quel était à cette époque l'état de cette industrie.

On réduisait à quatre opérations principales, désignées sous les noms suivants : 1° *les apprêts*; 2° *les mordants*; 3° *le garançage*; 4° *l'avivage*, les préparations à faire subir aux cotons pour les teindre en *rouge d'Andrinople*.

1° Les apprêts.

Ils consistaient d'abord dans l'opération du *décrûment* (décreusage).

Les cotons sont plongés dans une lessive de soude marquant environ 2° B.; on les presse et on les foule dans cette lessive bouillante jusqu'à ce qu'ils soient bien pénétrés et gagnent le fond de la cuve. On les laisse dans le bain bouillant 1/2 heure environ; puis on les retire, les lave et les sèche (les cotons sont alors *décrués* (décreusés).

On emploie ordinairement, pour le *décrûment* (décreusage ou débouillage), des lessives de soude qui ont déjà servi dans la préparation des apprêts. Ces lessives doivent être très claires, sans quoi les cotons prennent une teinte grisâtre qu'ils perdent difficilement.

On se sert généralement d'une *chaudière de garançage* pour ce *décreusage*, en faisant succéder cette opération à celle du garançage par économie de combustibles.

Le coton *décrué* et sec est alors prêt à subir les premiers apprêts (huilages).

Le premier apprêt, ou premier huilage, se préparait de la manière suivante :

Pour 100 k. de coton, on employait 150 lit. de lessive de soude à 1° ou 2° B., température 30° C. (bien limpide et bien claire). On opérait dans cette lessive en agitant fortement l'émulsion de 10 k. d'huile d'olive tournante (*huile de fabrique*).

On délayait ensuite 12 k. 500 (d'*humeur gastrique*) qui se trouve dans les premières poches de l'estomac des animaux ruminants), ou bien 12 k. 500 de sang de bœuf avec un peu de lessive, et on mélangeait les deux liqueurs en agitant fortement de façon à obtenir un mélange et une émulsion parfaite. Le bain ainsi monté, les ouvriers y passent les cotons décreusés et secs, en terrine, à la façon habituelle indiquée (chapitre Ier).

Les cotons, bien abreuvés et bien passés, sont tordus fortement et également à la cheville; puis laissés environ 12 heures ainsi imprégnés sur les chariots. On les étend alors sur des perches (à air, et au soleil si possible, pendant douze heures); puis ils sont portés à l'étendage dans une sécherie à 70° C. environ, où ils achèvent de se sécher complètement pendant 12 heures également.

Les cotons bien secs sur ce premier apprêt sont passés au dégraissage dans une autre lessive à 2° B. et 50° C. On gradue successivement la force des lessives en l'augmentant d'un 1/2 2° B. à chaque passe (température, 50 à 60° C.).

Lorsqu'on a donné deux lessives au coton, après cette première huile (en séchant chaque fois, après chacune de ces opérations de dégraissage, on prépare *un second bain d'huile tournante* en employant les mêmes proportions et le même procédé que pour le *premier* ; avec la seule différence qu'on supprime l'*humeur gastrique* ou le *sang de bœuf*.

Ainsi, on compose cette seconde huile en versant environ 150 lit. de lessive à 1° B. sur le peu de résidu de la première huile qui reste et y mélangeant en émulsion 8 k. de nouvelle huile.

On passe le coton avec le même soin, on le sèche de la même façon que la première fois. On le dégraisse également dans deux lessives un peu plus fortes (3° B. et 5° 1/2 B.) que les deux précédentes, toujours en séchant chaque fois; puis on peut procéder à un troisième huilage. On donne ainsi successivement cinq à six huilages, en ayant soin de dégraisser les cotons dans deux lessives de soude à 3 ou 4° B., de façon à enlever le supplément ou excédent d'huile non oxydée et non fixée sur le coton.

Nota. — On prépare les bains d'huiles successifs, toujours en employant les résidus ou excès des précédents et en diminuant de 1 k. 5 ou 2 k. au plus l'huile tournante à employer.

Ainsi le 1er bain se prépare avec 10 k. d'huile pour 150 lit. de lessive ; le 2e, avec 8 k. ; le 3e, avec 6 k. 5 ; le 4e, avec 5 k. ; le 5e, avec 4 k. et le 6e, avec 3 k.

Dès qu'on a donné ces six bains d'huiles successifs et les deux dernières lessives de dégraissage qui succèdent, on dispose le coton à recevoir les mordants par un bon lavage.

A cet effet, on plonge le coton dans une eau tiède et douce; on l'y foule jusqu'à ce qu'il soit bien abreuvé, et tombe au fond de la barque ; on tord et lave fortement à l'eau courante.

On tord finalement et fortement à la cheville, et porte à l'étendage pour une dernière *sèche* (12 ou 24 heures à l'air et au soleil, et 12 heures en sécherie).

Cette opération est très importante : le coton doit être convenablement dépouillé, *sans être appauvri*.

Si le lavage n'entraîne pas tout ce qui n'est pas adhérent aux cotons, on a une nuance moins solide et plus graisseuse. Si, au contraire, le lavage est trop fort, on enlève une partie de l'*apprêt*, et la couleur est maigre et sèche. Si le lavage est fait avec peu de soin, le coton est dépouillé d'une manière inégale, ce qui rend la couleur nuancée.

De cette préparation du coton dépend la beauté, l'uni et la vivacité des nuances ; le dégraissage avec les lessives doit être bien fait ; sans quoi les rouges sont gras, huileux et dégorgent considérablement.

2° Les mordants.

Les mordants sont l'alun et la noix de galle, sans lesquels le coton ne prend pas une teinte solide et nourrie. Les opérations consistent en *engallages* et *alunages*.

Pour *engaller* 100 k. de coton, on fait bouillir 10 k. de *noix de galle en sorte* concassée dans environ 100 lit. d'une infusion de 15 k. de sumac. Après 1/2 heure d'ébullition, on verse dans le bain 50 lit. d'eau froide, et on passe le coton en terrines dans cette solution chaude (50° C.).

Il est nécessaire que le bain d'engallage soit le plus chaud possible pour que le mordant pénètre partout également. Il faut que le terrinage et la torsion à la cheville soient parfaitement exécutés, de façon qu'il ne reste pas de parties plus humides les unes que les autres.

Il ne faut engaller que lorsqu'on est certain de pouvoir sécher dans le jour, et que le temps est serein (l'air brumeux ou pluvieux noircit le coton engallé).

Le coton engallé sèche assez promptement. Dès qu'il est sec, on procède à l'alunage.

Pour *aluner*, on fait dissoudre 12 k. 500 d'alun de Rome ou 15 k. d'alun du Levant dans 150 lit. d'eau tiède. On passe le coton en terrines dans cette solution chaude. La couleur d'un jaune sale et foncé qu'avait donnée la noix de galle tourne au gris dans cette opération.

On sèche le coton aluné, et on le lave avec soin pour enlever la partie des mordants qui n'adhère pas parfaitement aux fibres (de la même façon qu'après les huilages). On sèche finalement après avoir tordu à la cheville.

Ce lavage après l'alunage doit être exécuté aussi minutieusement qu'après les huilages ; une partie de l'alun entre en combinaison avec le tannin de la noix de galle fixée sur le coton ; mais tout n'est pas décomposé, et un grand nombre de petits cristaux d'alun sont seulement attachés aux fibres. Si le lavage n'était pas fait avec soin, pour enlever ce qui n'est pas en combinaison, ces matières s'empareraient au garançage d'une grande partie du principe colorant, et les principes vraiment combinés se trouveraient privés d'une grande portion de couleur.

Il arriverait ce qu'on observe, lorsqu'on mêle de l'alun au garançage : le bain reste rouge, et le coton est moins chargé en couleur. Lorsque les cotons sont bien lavés et qu'ils ne contiennent plus que la portion de galle et d'alun qui leur est combinée, le bain de garance est complètement décoloré par le coton.

Le coton bien lavé, bien battu avec *une batte* pour le dégorger de l'alun non combiné, rincé à l'eau courante, tordu fortement et séché, est prêt pour recevoir *une dernière huile*.

Cette *huile* est préparée avec 7 k. 5 d'*huile de fabrique* et 150 lit. d'une lessive à 1° B. et 20° C. On sèche et dégraisse comme pour les *huilages* précédents, avec trois lessives successives 2°, 3° et 4° B. et 25° C. On lave une dernière fois pour le tirer de l'huile, et on sèche.

Après quoi, on *engalle*, comme précédemment, avec 7 *k.* 500 de noix de galle sans sumac, et *alune*, avec 10 *k.* d'alun de Rome par 150 lit. d'eau, de la même façon qu'il est décrit précédemment.

On lave avec le même soin que la première fois, et le coton séché se trouve enfin disposé à être *garancé*.

3° Le garançage.

Lorsqu'on dispose les pantes de coton mordancées pour le *garançage*, on commence par *passer le coton en bâton*. A cet effet, on passe 750 gr. de coton dans une corde de la grosseur du petit doigt et longue de 1 m. On noue les deux bouts de cette corde, et on passe une barre dans les écheveaux (ces barres doivent être assez fortes pour supporter le poids du coton dans la chaudière et assez longues pour reposer en travers sur les deux côtés).

Les chaudières de garançage sont en cuivre, et leurs dimensions sont en général les suivantes : 2 m. 27 de longueur, 1 m. 12 de largeur et 0 m. 48 de profondeur. On peut garançer à la fois 35 k. de coton et faire cinq à six garançages par jour.

Ces barques en cuivre sont disposées sur des fourneaux dont les foyers doivent être à l'extérieur de l'atelier pour que la fumée ou la flamme n'incommodent point les ouvriers.

Bain de garançage. — On monte le bain de garançage de la façon suivante :

On prend 1 k. à 1 k. 250 de bonne garance pour 500 gr. de coton.

On mêle cette garance moulue avec du sang de bœuf, qu'on emploie dans la proportion de 250 gr. par 500 gr. de coton ; le mélange se fait à la main, dans un cuvier ; on délaye cette pâte dans l'eau de la chaudière de garançage : et, dès que le bain est tiède, on y plonge le coton, qu'on y travaille pendant une heure, sans porter à l'ébullition, mais en élevant graduellement la température et doucement. (On retourne le coton avec soin, en allant d'une extrémité de la chaudière à l'autre. A cet effet, deux hommes soulèvent chaque barre en la prenant d'une main par les deux bouts, et l'un d'eux passe un bâton pointu dans le coton, en glissant sous la barre, tandis que l'autre saisit l'autre extrémité, et tous deux soulèvent ainsi le coton, qu'ils changent de place en le faisant tourner sur la barre.) Cette manipulation (lissage au bâton ou au filet) s'exécute sans interruption jusqu'à ce que le bain soit en ébullition.

Lorsque le bain entre en ébullition, on met le coton *en cordes*, et on l'abandonne dans le bain qu'on tient en ébullition pendant une heure.

Pour ce cas, on passe des barres plus fortes dans les cordes ; on appuie ces barres sur la chaudière, et on entretient l'ébullition en observant de faire plonger le coton, lorsqu'il se montre à la surface.

On arrête le feu, et on retire le coton de la chaudière, du moment que le bain est devenu clair ou d'un jaune pâle.

Le coton sortant de la chaudière de garançage est porté au lavoir, où on le dégorge à grande eau, avec le plus grand soin.

4° L'avivage.

Le coton sortant du garançage a une couleur si sombre, si obscure, qu'il est nécessaire de procéder à l'avivage de la nuance.

Il est d'ailleurs chargé d'une portion de principe colorant qui n'adhère que faiblement aux filés, et dont il importe de le débarrasser. C'est par l'opération de l'avivage qu'on remplit ce but.

On se sert, dans cette opération, de chaudières en cuivre, dont l'orifice circulaire puisse recevoir un couvercle qui s'y adapte exactement : on les remplit aux 2/3 d'une lessive de soude marquant 2° B., et on y fait dissoudre 10 k. de savon blanc de Marseille coupé en tranches très minces : on agite le liquide pour faciliter la dissolution.

Dès que l'ébullition commence à paraître, on y plonge le coton.

On doit observer, pour que les écheveaux ou les pantes ne se mêlent pas dans l'opération, de les mettre en paquets ; c'est-à-dire on prend une pante, on la passe dans les trois autres, et on replie les deux extrémités de ces dernières, qu'on passe dans le reste du mateau.

Par ce moyen, les mateaux tournent dans la chaudière et y sont agités en tous sens sans se mêler.

On recouvre l'orifice avec une grosse toile, et on assujettit le couvercle avec le plus grand soin ; on a même l'attention de le fixer à la chaudière par des crochets.

Comme la pression du liquide en ébullition augmente considérablement, on a soin de laisser échapper la vapeur par un *robinet d'échappement*.

L'ébullition continue pendant 8 à 12 heures, plus ou moins longtemps, selon que la lessive est plus ou moins forte, et la couleur du coton plus ou moins foncée.

Lorsqu'on juge que le coton est suffisamment avivé, on modère le feu, et on retire un mateau pour l'examiner.

Avec l'expérience, on juge facilement du ton de la nuance, et, si le coton est assez avivé, on fait couler l'eau froide dans le bain pour le refroidir.

On lave le coton au sortir de l'avivage, et déjà on pourrait, après l'avoir séché, le mettre dans le commerce. Mais, si l'on désire donner à la couleur tout l'éclat dont elle est susceptible, il faut encore faire subir aux cotons deux opérations ; et, dans ce cas, il faut donner le premier avivage dont nous venons de parler avec la lessive de soude sans savon (ou simplement avec 5 k. au lieu de 10 k.).

La première opération qu'on donne au coton après ce premier avivage consiste à l'aviver une seconde fois dans un bain d'eau faiblement aiguisée par une petite quantité de lessive, et dans laquelle on fait fondre (12 k. 1/2) de savon.

L'ébullition dure de 4 à 6 heures, selon que la couleur est plus ou moins chargée.

Après ce second avivage, on lave le coton; on le fait sécher et on le passe à la main, avec le plus grand soin, dans la composition suivante.

Rosage. — On prend de l'acide nitrique pur à 32° B.; on fait dissoudre à froid environ 30 gr. de sel ammoniac raffiné par 500 gr. d'acide; la dissolution se fait peu à peu, et, lorsqu'elle est terminée, on met dans le bain de l'étain en baguettes, dans la proportion de 1/16 du poids de l'acide : la dissolution se fait aisément. On ajoute l'étain jusqu'à ce que la dissolution soit opaline.

On verse 7 k. 5 de cette composition dans environ 100 lit. d'eau tiède, dans laquelle on a dissous 3 k. d'alun de Rome; le mélange se trouble, devient blanc, et c'est dans cette liqueur que l'on passe les cotons séchés avec les mêmes précautions que lorsqu'on passe les apprêts et les mordants.

Nota. — On doit délayer la composition avec plus ou moins d'eau, selon que la couleur du coton est plus ou moins foncée.

On lave les cotons à une eau vive et courante; on les sèche, et toutes les opérations de teinture sont terminées.

Remarque. — On peut donner aux fils de *lin* et *de chanvre* une couleur presque aussi brillante qu'au coton, mais elle est moins nourrie et moins unie; il faut un plus grand nombre d'opérations; répéter plusieurs fois l'action des apprêts et des mordants pour lui donner de l'unisson. Il faut même employer des lessives très fortes; sans quoi les apprêts et les mordants ne pénètrent point. Le fil de lin prend plus aisément la couleur que le fil de chanvre.

Lorsqu'on décreuse les fils de lin ou de chanvre pour les disposer à la teinture, il faut avoir l'attention de passer des bâtons dans les écheveaux; sans cette précaution, les fils se rident, se mêlent et se brouillent, à tel point qu'il est ensuite impossible de les dévider.

La teinture des tissus et des étoffes de coton s'exécute par les mêmes procédés; on n'a à craindre que d'obtenir des couleurs mal unies; mais on peut l'éviter facilement en foulardant avec soin l'étoffe dans les apprêts, les mordants et le garançage.

Modifications apportées au procédé précédent.

Ils peuvent se rapporter à deux points de vue différents, qui sont les suivants :

1° Sous le rapport de l'économie;

2° Sous le rapport des variétés de couleurs et de la qualité.

Modifications des apprêts.

Dans quelques cas, on peut supprimer quelquefois le décreusage; mais alors le coton se pénètre plus difficilement et plus inégalement des premières huiles, et la teinte risque de n'être plus aussi unie, ni aussi nourrie, que lorsque les travaux de la teinture ont été préparés en commençant par le *décreusage*.

Il faut avoir soin de préparer toujours avec des données fixes les lessives successives d'huiles tournantes; sans quoi le travail de la teinteinture se fait sans règle, sans suite et sans méthode. Il faut que la nature et l'ancienneté des lessives de soude soient constantes; que le temps d'exposition des huiles dans les jarres, la température de l'air ambiant, la quantité d'eau employée, etc., le soient également.

Pour bien juger de la force qu'il convient de donner aux lessives, il suffit de se rappeler qu'elles n'ont d'autre but que de délayer l'huile et l'émulsionner, afin que les cotons en soient imprégnés uniformément.

Les eaux de lessive, depuis 1° jusqu'à 4°, sont plus que suffisantes.

On peut encore juger aisément de la quantité d'huile qu'il faut employer en considérant que l'huile n'a d'effet qu'autant qu'elle se combine avec le tannin de la noix de galle et la terre d'alun; *et que les proportions de ces trois corps entrant dans cette combinaison sont déterminées invariablement par les lois constantes des affinités.*

Il ne suffit donc pas d'employer beaucoup d'huile, beaucoup d'alun et beaucoup de noix de galle pour former de belles couleurs; les proportions de ces corps doivent être *déterminées invariablement*. Ainsi, lorsqu'on met trop d'huile, l'excédent reste dans le coton et se perd en grande partie dans l'avivage. Si on emploie trop d'alun, il cristallise sur les fils eux-mêmes et s'en détache par un lavage fait avec soin; si on emploie trop de noix de galle, elle est entraînée par les eaux dans les divers lavages.

On doit observer néanmoins que, lorsque les cotons sont préparés pour la fabrication de tissus destinés à rester longtemps exposés sur le pré, il est moins dangereux de les nourrir d'une plus grande quantité d'huile. Sans cela, la couleur s'appauvrirait par l'action (oxydante) de l'air, de l'eau et des lessives.

Le coton bien abreuvé peut gagner jusqu'à 8 ou 10 % de son poids primitif. En remplaçant dans les lessives émulsives d'huiles tournantes la soude par la potasse, on obtient des nuances plus nourries, plus brillantes et aussi plus unies : la teinte est plus violacée et la nuance vineuse que prend le coton au garançage disparaît par l'avivage et la composition d'étain.

Le coton préparé aux huiles et lessives de potasse conserve un moelleux que n'a pas celui

préparé aux lessives de soude ; la résistance des nuances au blanchiment est également supérieure, et l'augmentation de poids du coton est plus forte.

Sous tous les rapports, hors la question d'économie, l'avantage des lessives de potasse ressort constamment ; l'oxydation des huiles est plus rapide et plus profonde, et il s'ensuit que les nuances dégorgent moins au frottement.

Pour faire un beau rouge d'Andrinople d'une belle nuance cerise bien vidée, il faut employer les lessives de potasse caustique sous les rapports de belle qualité.

Au point de vue économique, il faut avoir soin de faire servir les lessives de dégraissages des huiles dans les opérations courantes, soit pour la préparation ultérieure d'autres huiles ou d'autres lessives de dégraissages, ou pour le décreusage ou débouillage des cotons, de façon à les utiliser complètement.

Modifications aux mordants.

Les noix de galle donnent du corps aux couleurs ; l'alun les éclaircit et les rend plus brillantes ; on voit, d'après cela, ce que l'on doit attendre des différentes proportions dans lesquelles on peut employer ces deux mordants.

De tous les astringents à employer, comme le sumac, l'écorce de chêne, etc., c'est la *noix de galle* qui produit le meilleur effet comme corps et comme vivacité de nuance. L'*engallage* peut se donner aux cotons dans une chaudière, comme le *garançage ;* par ce moyen, le coton peut se pénétrer plus également du mordant ; mais ce procédé devient plus dispendieux, par la grande quantité de noix de galle qu'il faut employer pour donner au bain une force suffisante.

On peut engaller dans une simple infusion, mais la couleur est plus pâle. Quelques teinturiers *engallent* en deux fois, après avoir séché sur le premier engallage ; mais c'est du temps passé inutilement (un engallage en deux fois, ne donne pas plus de corps à la nuance que lorsqu'on opère en une).

On peut substituer avec avantage l'acétate d'alumine à l'alun. L'acétate d'alumine (préparé à l'aide de l'alun et de l'acétate de plomb, dans la proportion de un quart de l'alun employé), rend la nuance plus vive et plus solide, en même temps que plus moelleuse. Le nitrate d'alumine ne présente aucun avantage.

Le pyrolignite d'alumine, bien purifié, peut être employé pour les violets et les grenats.

Modifications au garançage.

Dans le début, on garançait deux fois le même coton, et à des temps différents ; ce procédé est encore suivi dans beaucoup de cas.

Le premier garançage se donne après les lessives de la quatrième huile, l'engallage et l'alunage. On emploie une livre et demie de garance par livre de coton, et on avive par une simple lessive de soude à 2° B.

Après avoir lavé et séché le coton sortant de l'avivage, on lui donne les deux autres huiles, suivies de trois ou quatre lessives ; on engalle et alune de nouveau, pour garancer une seconde fois avec poids égal de garance. L'avivage se fait cette fois-ci avec la soude et le savon.

Les cotons préparés par cette méthode, surtout en employant les lessives de potasse, sont très beaux ; mais l'opération en est longue et coûteuse.

On peut passer aux garançages et avivages jusqu'à trois fois, en intercalant les opérations convenables pour passer aux huiles et aux mordants ; mais, lorsque les matières tinctoriales sont distribuées avec discernement, on n'a pas besoin de recourir à des procédés longs et compliqués pour avoir du beau rouge.

La proportion de garance varie beaucoup ; les uns en emploient 2 livres par livre de coton, d'autres en emploient 3. Il est difficile d'établir de justes proportions à ce sujet, parce que la quantité de garance doit être telle qu'elle sature le mordant qu'on a porté sur le coton (ce qui varie à l'infini).

On reconnaît que la garance est employée en excès lorsque, après une ébullition prolongée, le bain reste toujours coloré en rouge ; on peut connaître la quantité de garance qui est nécessaire en ajoutant jusqu'à ce que le coton refuse de s'en charger.

Comme l'eau ne peut tenir en dissolution qu'une assez faible quantité du principe colorant de la garance, il faut employer de grandes chaudières. Dans l'opération du garançage, l'eau sert d'intermédiaire entre le coton et le principe colorant, à mesure qu'elle se charge de couleur et la transmet.

Modifications à l'avivage.

Au lieu de mettre les cotons lavés et encore mouillés dans la chaudière d'avivage pour les faire bouillir quelques heures avec une dissolution de soude et de savon, quelques teinturiers sèchent les cotons, les passent à une lessive très forte (10° à 12° B.), et les jettent humides dans l'eau de la chaudière d'avivage, où ils ont fait dissoudre 20 à 30 livres de savon.

Ce procédé a des inconvénients : 1° perte de temps ; 2° difficultés d'exécution dans le passage des cotons ; 3° la nuance obtenue est vineuse.

La quantité de savon employée pour l'avivage varie encore considérablement, jusqu'à un quart du poids du coton ; mais il faut surveiller l'opération pour que la couleur ne soit pas appauvrie.

Modifications à la composition d'étain.

Cette composition varie considérablement : les uns se servent de l'acide nitro-muriatique (eau

régale) pour y dissoudre le huitième de son poids d'étain pur.

D'autres opèrent avec l'acide pur, qu'ils mêlent avec du sel marin pour lui donner la propriété de dissoudre l'étain.

Quelques-uns délayent l'acide dans l'eau pure et y font dissoudre l'étain réduit en copeaux.

On verse cette composition sur une dissolution d'alun, mais on l'emploie à différentes doses.

On varie encore beaucoup la manière de se servir de cette composition : au lieu de passer le coton dans les terrines, on verse quelquefois la composition dans une chaudière pleine d'eau tiède, et dans laquelle on a dissous 6 à 8 livres d'alun ; on plonge le coton humide dans le bain ; on l'y foule avec soin pendant quelques minutes et jusqu'à ce qu'on se soit aperçu que la couleur est bien avivée.

On peut également employer le sel d'étain, mais les résultats sont semblables.

En général, les liqueurs acides avivent le rouge garance ; le sel d'oseille produit un bon effet, de même que tous les acides végétaux (tartrique, lactique, etc.) ; mais les acides minéraux rendent la couleur vineuse.

Avivage de la garance sur pré.

Dans quelques teintures, les cotons teints et finis comme précédemment sont exposés sur pré pendant trois semaines ou un mois environ, de façon à bien vider la nuance et à lui donner tout son éclat.

A cet effet, on imprègne les cotons avec des lessives de soude à 1° ou 2° B. ; on les tord à la cheville et on les expose au soleil sur pré ; l'action oxydante de l'air combiné avec la lessive de soude achève de bien fixer l'huile de la laque en l'oxydant d'une façon lente et continue ; la nuance prend à mesure une teinte plus vive, et les cotons sont moins gras au toucher. Après un moins d'exposition, on lave à l'eau douce, bien à fond ; on tord à la cheville, et on expose les cotons au soleil, étendus sur leurs perches, pendant un ou deux jours. On porte en sècherie, où ils achèvent de se sécher, pendant une journée environ, à 60° C.

Les cotons bien secs sont encore exposés pendant deux jours environ sur pré, de façon à leur laisser reprendre leur état hygrométrique pour que la vivacité de la nuance se remonte.

On peut alors les empaqueter pour les livrer au commerce.

II. — Par l'emploi de l'alizarine artificielle.

Procédé type général. — L'ancien procédé de teinture en rouge d'alizarine peut se résumer également en quatre grandes opérations principales :

1° Les huilages ;
2° Le mordançage ;
3° La teinture ;
4° L'avivage.

Débouillage des cotons pour la teinture en rouge d'alizarine.

Lorsque l'alizarine artificielle fut découverte et eut remplacé peu à peu la garance et la garancine dans la teinture des rouges d'Andrinople, plusieurs procédés de teinture furent élaborés. On chercha naturellement à simplifier les opérations le plus possible ; c'est ainsi que, méthodiquement, on arriva au procédé suivant, qui est encore employé dans quelques usines pour obtenir des rouges d'alizarine de qualités extra sous tous les rapports. Solidité aux lessivage, savonnage, blanchiment sur pré ou aux hypochlorites ; unisson des nuances, vivacité, toucher moelleux, indégorgeabilité, etc., etc., dégraissage parfait des fils teints.

Le débouillage à la barque, comme il est décrit dans le procédé à la garance, est remplacé par le débouillage en cuves autoclaves sous pression.

Débouillage. — Les cotons sont empilés dans la cuve à débouillir ; ils sont imbibés avec une lessive de soude caustique à 3° ou 4° B. mélangée de 1 % du poids du coton de lessive de silicate de soude à 30° B. ou 1 % de sulforicinate de soude. On prend la précaution d'emplir la cuve à débouillir le soir, de façon que les cotons puissent avoir au moins la nuit pour s'imbiber parfaitement. On ferme l'autoclave le lendemain matin, et on met l'appareil en pression jusqu'à 2 kilos. Le temps du débouillage doit être de 10 à 12 heures à cette pression, et en faisant circuler la lessive soit à l'aide d'une pompe centrifuge, soit par circulation naturelle. Après ce temps, on laisse échapper la vapeur, et on ouvre l'autoclave. On vide la lessive chargée à l'aide du robinet de vidange, et on lave à grande eau, dans la cuve même, par déplacement, en faisant couler l'eau limpide et claire au-dessus des cotons, et en vidant l'eau chargée par la vidange inférieure. Lorsque l'eau qui s'écoule devient claire et limpide, on arrête le lavage et on enlève les cotons.

Lavages. — Les cotons ainsi débouillis sont lavés à grande eau sur une machine à laver, ou simplement à la main, de préférence à la rivière, dans une eau courante. Ainsi débarrassés des sels caustiques qui les imprègnent, on les essore à fond, et ils sont alors aptes à recevoir les huilages.

Huilages.

Préparatifs. — Dans quelques usines, on sèche les cotons avant de les passer dans le premier bain d'huile tournante ; mais on peut parfaitement éviter cette opération. Des mises exécutées sans séchage ou avec séchage primitif sont ressorties en tous points semblables entre elles ; il faut simplement avoir soin d'essorer les cotons très fortement et de préparer le premier bain d'huile en conséquence de

façon à nourrir avec 1/2 litre de bain de concentration double par chaque kilo de coton passé.

1er Huilage. — On passe les cotons en terrines ou à la machine à huiler, à la façon habituelle; ou on les piétine dans des bacs spéciaux.

Dans le passage en *terrines*, on garnit chaque terrine avec 10 lit. de bain préparé de la façon suivante :

On ajoute à une eau douce et claire (ne marquant pas plus de 15° hydrotimétriques) *5 gr.* de carbonate de potasse ou de soude par lit. d'eau. On prépare ainsi de grandes quantités d'eaux alcalines à la fois. S'il y a des sels calcaires en solution, ceux-ci se précipitent. On exécute cette préparation dans des réservoirs spéciaux, où les sels insolubles formés se déposent; on soutire le liquide alcalin clair, et il peut servir à l'émulsion des huiles tournantes: on bien, si on ne peut attendre que les eaux se soient déposées, on les filtre sur des toiles spéciales, tendues sur des barils, et on soutire les eaux claires dans un réservoir inférieur, installé à cet effet. Dans cette opération, il faut avoir soin d'éviter le fer et les réservoirs en fer. On emploie donc de préférence des bacs ou des cuves de bois ou de ciment.

Les eaux alcalines claires, recueillies dans le réservoir inférieur, servent alors à la préparation des émulsions d'huiles.

Emulsion. — On ajoute à *100 lit.* d'eau ainsi préparée, à la température de *25° C.*, 10 lit. d'huile tournante de bonne qualité, c'est-à-dire se *coupant bien*, suivant l'expression consacrée; on agite fortement l'émulsion, et, lorsque le liquide est bien laiteux, on arrête l'agitation, et on constate qu'il n'y a pas de gouttelettes huileuses surnageantes. Dans le cas contraire, c'est que la qualité de l'huile tournante n'est pas absolument favorable. On laisse séjourner cette huile en contact avec les lessives alcalines pendant 8 à 15 jours à douce température, 25 à 30° C., en agitant de temps en temps de manière à maintenir l'émulsion. Au bout de ce temps, le bain blanc est prêt à être employé. On garnit les terrines avec 5 lit. de ce bain et 5 lit. d'eau alcaline nouvelle à 30° C.; on mélange parfaitement par agitation, et on peut passer les cotons, bien essorés kilo par kilo, en ayant soin d'ajouter par kilo passé 1/2 litre de bain blanc neuf.

Les cotons sont abreuvés et manœuvrés en terrine à la façon habituelle, puis tordus fortement à la cheville, essorés et portés à l'étendage. Dans quelques usines, on animalise le 1er bain d'huile (10 k. environ de sang de bœuf ou d'humeur gastrique, ou de fiente de mouton délayée dans 10 lit. d'eau alcaline), comme dans la préparation du rouge garance; mais on peut se passer de cette addition, et les cotons préparés sans animalisation sont ressortis aussi beaux et aussi solides après teinture.

Étendage à l'air. — Les cotons sont disposés sur les perches d'étendage de façon que les échevettes soient bien séparées les unes des autres; puis on les laisse à l'air pendant la journée. Un beau temps ensoleillé est favorable à l'oxydation de l'huile; aussi faut-il profiter du temps propice pour les exposer le plus de temps possible.

Étendage en sécherie. — On entre les cotons le soir à la sécherie, où ils achèvent de se sécher à une température moyenne de 60 à 70° C. Ils y passent la nuit, et on peut les dégarnir le lendemain matin.

2e Huilage. — Les cotons bien secs sur la première huile sont passés directement en terrines, sans dégraissage préalable, dans une seconde émulsion préparée avec *25* ou *30 gr.* d'huile tournante par litre d'eau alcaline, comme précédemment. On tord, essore et sèche de la même façon.

Les troisième, quatrième, cinquième et sixième huilages se répètent de la même façon que le second.

Dégraissage à 50° C.

Lorsque les cotons sont bien secs sur la dernière huile, on procède au dégraissage, qui a pour but d'enlever l'excès d'huile non oxydée et non fixée au coton.

On les passe alors en barque dans de l'eau alcaline neuve à 1° B., qui servira ensuite à la préparation des huiles, et on les lisse environ 1/2 heure pour 50 k. de coton (température du bain de dégraissage, 30° C.).

Les cotons bien dégraissés sont ensuite lavés à grande eau limpide et claire, à 30° C. environ, puis essorés à fond.

On les porte à l'étendage à l'air et à la sécherie, où on les sèche une dernière fois à douce température, 50° C. à 60° C. en moyenne au maximum.

Indices de bonnes préparations aux huilages. — Les cotons préparés ainsi avec six ou quelquefois sept bains d'huile tournante, avec ou sans animalisation, doivent, pendant les opérations, blanchir de plus en plus et ressortir, à la fin des huilages, d'un beau blanc mat bien uni et sans taches jaunes graisseuses par places. Ils ne doivent, en aucun cas, présenter des teintes grisâtres ou jaunâtres.

Grisâtres. — Insuffisance d'oxydation des huiles à l'air.

Jaunâtres. — Indice d'un séchage trop rapide ou trop violent. Le toucher des cotons dégraissés et secs doit être doux et moelleux sans laisser de traces huileuses ou graisseuses, et aussi sans être gluant.

Dans le cas où ceux-ci présenteraient encore un toucher trop gras, il faudrait mieux opérer un second dégraissage dans l'eau alcaline (1 h. environ) et à plus haute température (40° à 50° C.); bien laver et sécher une seconde fois au soleil pendant 1 ou 2 jours de suite, et finalement en sécherie à 60° C. pendant 1/2 journée.

Il faut surtout dans cette préparation des huilages, éviter les séchages à trop haute température et avoir soin d'exposer les cotons au moins 1/2 journée (12 h.), ou même une journée de 24 h. à l'air et au soleil avant de les entrer en sécherie ; car, outre que les huiles se cuiraient sur le coton en le jaunissant, on risque d'attaquer les fibres et de les attendrir comme force dynamométrique.

Les huiles tournantes, qui ne se coupent pas bien dans les eaux alcalines, produisent également le même effet que précédemment et forment de plus des taches huileuses. Lorsque les eaux de coupage des huiles ne sont pas assez alcalines, pareil fait se renouvelle ; il faut donc avoir soin de bien observer les proportions indiquées précédemment.

Quoi qu'il en soit, les cotons ainsi préparés dans de bonnes conditions sont prêts à recevoir les mordants.

Mordançage.

Dans quelques usines, les cotons, une fois dégraissés sur la dernière huile, bien lavés et bien essorés, sont passés directement, sans séchage préalable, aux opérations du mordançage.

Ces opérations comprennent :

L'engallage ou tannage et l'alunage.

Engallage. — Les cotons sont passés en terrines dans une solution de tannin en poudre à 10 gr. par lit. d'eau.

On garnit la terrine avec 10 lit. de cette solution à la température de 60° C., puis on passe kilo par kilo dans le bain de tannin. On nourrit la solution de la terrine à chaque kilo passé avec 1 2 lit. d'une solution de concentration double, soit à 20 gr. de tannin par litre.

On tord parfaitement à la cheville et essore à fond. Lorsque les cotons sont secs, on les passe de la même façon avec cette seule différence qu'on nourrit le bain de la terrine, à chaque kilo passé, avec 1 lit. de solution tannante à 10 gr. de tannin par litre.

La solution de tannin doit être maintenue à une température de 60 à 70° C.

Les cotons tordus et essorés sont disposés à l'étendage, en observant les conditions déjà prescrites dans le chapitre précédent.

Alunage. — L'alunage se fait de préférence avec l'acétate d'alumine.

Préparation de l'acétate d'alumine :

On fait dissoudre *120 k.* d'alun d'*ammoniaque* bien pur dans 500 lit. d'eau bouillante d'une part, puis *100 k.* d'acétate de plomb cristallisé (sel de saturne) dans 400 lit. d'eau tiède à 60° C. Lorsque les solutions sont à 40° C. environ, on les mélange ensemble ; il se précipite du sulfate de plomb, et le mordant d'alumine reste en solution. On parfait au volume de 1000 litres, laisse déposer le sulfate de plomb, et, lorsque le mordant est bien clair et limpide, on décante la solution, et on peut l'employer telle quelle.

Passage. — Lorsque les cotons sont secs sur l'engallage, on les passe en terrine dans le mordant précédent, qui doit marquer 5 à 6° B. On abreuve parfaitement les pantes en les passant kilo par kilo comme à l'habitude, et en garnissant à chaque kilo passé avec 1 lit. de mordant. On tord bien également à la cheville, et on laisse reposer sur le mordant 12 ou 24 h. environ. On essore ensuite, et on porte à l'étendage à l'air pendant 12 ou 24 h. au soleil, puis à la sécherie à 60° C. pendant 12 h. environ.

Les cotons secs et mordancés doivent conserver une teinte bien uniforme et légèrement jaunâtre comme sur l'engallage ; il faut également avoir soin de ne pas les sécher trop fortement, de façon à ne pas les brunir.

On laisse les cotons au sortir de la sécherie, durant 12 h. ou 24 h., reprendre leur état hygrométrique à l'air légèrement humide ; ils sont alors prêts à subir les opérations de la teinture.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

BLEU PUR ET BLEU CIEL ACÉTYLÈNE (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n°s 59, 60, 65.*)

On teint le coton avec :

1 1 2 % bleu pur acétylène.
1 2 — soude.
15 — sulfate de soude crist.

pendant 1 heure.

Pour le bleu ciel, on teint le coton comme avec le bleu pur acétylène. On peut aussi, après teinture, traiter pendant 1 2 heure, à 60°, avec :

1 1/2 % sulfate de cuivre.
1 1 2 — acide acétique.

La nuance verdit

AZOROSEBB (*Meister Lucius & Bruning*).

(*Éch. n° 61.*)

Ce corps est le chlorhydrate d'un composé aminé aromatique complexe, et sert à la production de colorants azoïques insolubles sur la fibre. Avec le β-naphtol, il donne un rouge écarlate très vif, dont les coupures sont d'un beau rose bleuté.

Pour la diazotation, on empâte le produit avec de l'eau froide et de l'acide chlorhydrique ; puis on y fait couler la proportion prescrite de nitrite de soude, en refroidissant avec de la glace ; on dilue ensuite la solution diazoïque, la filtre et neutralise, par l'acétate de soude, l'excès d'acide minéral.

Les proportions à employer sont les suivantes :

260 gr. azo rose BB.
720 c.c. eau froide.
260 — acide chlorhydrique 22° B.

Ajouter :

1000 gr. glace.
2000 c.c. eau.
260 gr. solution nitrite (290 gr. au lit.).

Après un certain temps, on ajoute de l'eau froide de manière à faire 5 lit., et on filtre.

Le bain de teinture renfermera :

5000 c.c. solution diazoïque.
5000 — eau.
400 gr. acétate de soude crist.

La préparation du coton en β-naphtol renferme, pour 10 litres :

160 gr. β-naphtol.
320 c.c. soude caustique 22° B.
200 gr. savon Para PN.

La réserve blanche se fait au sel d'étain, le sulfite et l'hydrosulfite NF n'ayant pas donné de résultats satisfaisants.

Pour l'impression on empâte à l'adragante la solution de diazoïque, additionnée d'acétate de soude.

Brun pyrogène 4R et cachou pyrogène R (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n°s 62 et 68.*)

On teint le coton au jigger avec 10 % de brun et 6,5 % sur vieux bain. Le bain de teinture renferme par litre :

6 gr. sulfure de sodium crist.
5 — soude calcinée.
40 — sulfate de soude crist.

On teint 1 heure à 90-95°.

Le cachou se teint avec les mêmes quantités d'ingrédients et de la même manière que le brun pyrogène 4R.

Bleus solides diamines FFG et FFB (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n°s 63 et 69.*)

Ces deux bleus se distinguent des anciennes marques par leur nuance plus vive. On teint les nuances claires avec addition de 1/2 % carbonate de soude calciné et 5 à 10 % de sulfate de soude calciné, et les nuances foncées avec 1/2 % carbonate de soude et 15 à 20 % sulfate de soude, le colorant variant de 1/2 % à 3 %.

Ces colorants servent à la teinture de la mi-laine, en prenant par litre de bain 20 à 40 gr. sulfate de soude; la nuance est plus foncée sur coton que sur laine. La mi-soie se teint avec savon, carbonate, phosphate et sulfate de soude; la soie ne se teint pour ainsi dire pas. De belles nuances sur soie s'obtiennent avec le bain de savon de décreusage, coupé à l'acide acétique.

La solidité à la lumière serait supérieure à celle de l'indigo. La solidité au lavage, aux alcalis, aux acides, au soufre serait bonne. Les rongeants se font au sel d'étain ou à la poudre de zinc.

Bleu thiogène B breveté (*Meister Lucius & Bruning*).

(*Éch. n° 64.*)

Voir *B. G. M. C.*, 1904, t. 8, n° 87, p. 78.

Vert GXO d'anthraquinone (*Badische*).

(*Éch. n° 66.*)

Ce colorant en poudre appartient à la série des bleus d'alizarine ASR, violet d'anthraquinone et cyananthrols. On peut l'employer seul ou associé à ces colorants, ainsi qu'au bleu d'alizarine, au brun palatin au chrome, au jaune sur mordant, etc., pour la teinture grand teint de la laine.

La teinture peut se faire sur bain acide et sans l'aide d'un mordant avec :

10 % sulfate de soude.
3 — acide acétique à 6° B.

On ajoute 2 % acide sulfurique à 66° B., à la fin, pour épuiser le bain.

On peut teindre aussi, après avoir mordancé avec :

4 % bichromate de potasse.
3 — tartre.

Enfin on peut traiter la laine teinte à la façon du premier cas, au moyen de 1,5 % bichromate de potasse, ajouté directement au bain de teinture.

La solidité à la lumière, au carbonisage, au soufrage et au décatissage est bonne; mais il n'en est pas de même de la résistance au potting et aux acides, non plus que de l'unisson et du tranchage, qui laissent à désirer.

L'échantillon n° 66 a été teint par MM. Hannart frères, à Roubaix.

Rouge anthracène (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

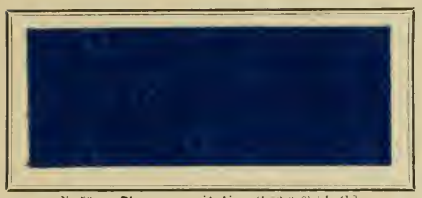
(*Éch. n° 67.*)

La laine filée a été teinte avec :

3 % rouge anthracène.
5 — acide acétique.
10 — sulfate de soude.

On entre à 60°, monte à l'ébullition, y reste 1 heure. Puis on ajoute 1,5 % bichromate de potasse et laisse bouillir 1/2 heure.

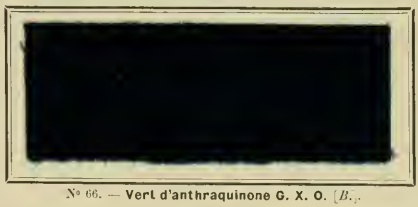
Après tissage, le tissu a été fortement foulé.



N° 59. — **Bleu pur acétylène** (1,50 0/0) [*I. C.*].

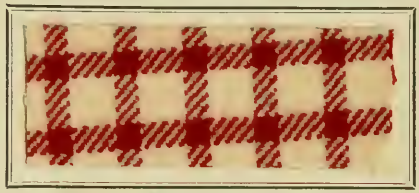
N° 65. — **Bleu ciel acétylène** (1,50 0/0) [*I. C.*].

N° 60. — **Bleu pur acétylène** (1,50 0/0) traité au sulfate de cuivre [*I. C.*].



N° 66. — **Vert d'anthraquinone G. X. O.** [*B.*].

N° 61. — **Azo-rose B. B.** [*M.*].

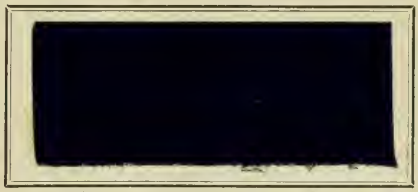


N° 67. — **Rouge anthracène chromé** [*I. C.*].

N° 62. — **Cachou pyrogène R.** (10 0/0) [*I. C.*].

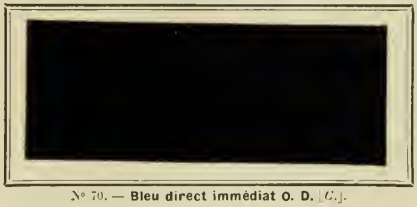
N° 68. — **Brun pyrogène 4 R.** [*I. C.*].

N° 63. — **Bleu solide diamine F. F. G.** [*C.*].



N° 69. — **Bleu solide diamine F. F.** [*C.*].

N° 64. — **Bleu thiogène B.** 10 0/0) [*M.*].



N° 70. — **Bleu direct immédiat O. D.** [*C.*].

Bleu Immédiat direct OD (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Éch. n° 70.*)

Ce colorant soufré se teint comme les autres couleurs immédiates de la maison Cassella, bruns, cachous, jaunes immédiats, etc. (Voy. *R. G. M. C.*, 1899, p. 282, et 1902, p. 183).

Sous le rapport de la nuance et de la solidité au lessivage avec savon et carbonate de soude, ce bleu vaut presque le Bleu Immédiat CR développé (*R. G. M. C.*, 1901, p. 301); mais celui-ci est supérieur, comme résistance, à un bain bouillant de carbonate de soude. On peut nuancer ce colorant avec de l'Indone Immédiat R ou le remonter avec du Bleu Méthylène nouveau, et obtenir ainsi plus de vivacité.

La solidité au lavage, à la lumière, aux acides et au fer chaud est très bonne.

Jaune Mercerol R et Noir Mercerol B (*Read Holliday*).

Ce jaune à l'acide pour laine est solide au foulon et ne déteint pas pendant cette opération sur le coton mercerisé. La teinture se fait en présence d'acide acétique, et l'acide sulfurique n'est employé que pour épuiser complètement les bains et terminer l'opération. On emploie de 1,5 à 3 % de colorant, 10 % de sulfate de soude et 5 % d'acide acétique. Entrer à froid, monter en 1/2 heure au bouillon, y rester 1/2 heure à 1 heure au plus.

Ce colorant s'applique à la laine en flotte, filée, en pièces, et aussi à la soie. La solidité à la lumière et au frottement est bonne.

Le noir possède les mêmes qualités que le Jaune Mercerol R et s'applique de même. On obtient un gris moyen avec 0,25 % et un noir avec 6 % de colorant. Il donne sur soie un noir bleuté, qu'on peut corser avec le Jaune Mercerol R.

Rouge Mercerine pour laine Y et 10B (*Read Holliday*).

Ces rouges ont les mêmes propriétés et le même mode d'application que le Jaune et le Noir Mercerol. Il ne doit pourtant pas leur être associé pour la confection de nuances mode. La marque Y donne une nuance rouge, la marque 10B une nuance rouge grenat. On emploie 3 à 4 % de colorant du poids de laine.

Éosine XL a l'acide, 3B et 5B (*Read Holliday*).

Ce colorant égalise et pénètre bien : aussi, peut-on entrer la marchandise à chaud, faire des additions du colorant au bain bouillant, et l'employer pour la teinture du feutre. Il est solide à la lumière, au soufre, au lavage (savon et soude), mais ne résiste pas au foulon. Il se laisse ronger par le sel d'étain ou la poudre de zinc. Comme il ne teint pas le coton, les effets de coton blanc sur tissus pour robes de dames sont bien réservés.

Pour 100 k. de soie, on emploiera :

5 k. éosine.
10 — sulfate de soude crist.
5 — acide sulfurique.
2 500 lit. eau.

Entrer à froid, monter en 1/2 heure au bouillon et y rester 1/2 heure.

Pour 100 k. de drap de laine, on prendra :

3 k. éosine.
10 — sulfate de soude crist.
5 — acide sulfurique.
3 000 lit. eau.

Entrer à chaud, monter vivement au bouillon et bouillir 1/2 heure.

Indanthrène CD en impression sur coton (*Badische*).

Une couleur d'impression foncée renfermera :

1 k. indanthrène CD en pâte.
600 gr. sulfate de fer.
100 — sel d'étain.
5 k. épaississant amidon et adragante.

Les nuances claires se coupent à la gomme.

Ces couleurs ne se vaporisent pas, mais sont passées en lessive de soude caustique.

L'indanthrène CD se distingue de la marque S (*R. G. M. C.*, 1902, p. 38) en ce que les impressions qu'on obtient avec lui résistent, sans vaporisage ultérieur, à l'action du chlore.

Jaune Indien J (*Read Holliday*).

Ce colorant peut s'appliquer sur soie, laine, jute et papier.

Soie. — Pour 100 k., on emploiera :

1 k. jaune indien J.
10 — sulfate de soude crist.
3 — acide sulfurique.

Entrer à froid, monter lentement à 90° et épuiser le bain.

Laine. — Comme pour la soie. Monter lentement au bouillon et bouillir 1/2 heure.

Jute. — Pour 100 k., employer :

1 k. jaune.
2,5 — alun.
2,5 — acide oxalique.

Teindre 1/2 heure au bouillon.

Papier. — Pour 100 k., employer 5 k. alun et la quantité nécessaire de colorant.

Ce colorant unit bien. Sa résistance à la lumière, au lavage aux alcalis, aux acides, est bonne.

Pour mi-laine, il monte très bien sur la laine en bain neutre au sulfate de soude sans colorer beaucoup le coton.

COMO TITAN B ET 2B (*Read Holliday*).

Ce bleu, colorant direct pour coton, est mélangé avec son poids d'acide acétique avant d'être dissous dans l'eau bouillante. La teinture se fait au bouillon et dure 1/2 heure : elle se fait avec 2 % colorant et 30 % de sel marin ; pour 100 k. de coton filé, on emploie 2 500 lit. d'eau, et pour 100 k. de tissu, 1 500 litres.

Les bains s'épuisent bien, avec un bon unisson. La solidité au savon neutre est bonne : celle à la lumière, médiocre ; au calandrage, la nuance ne rougit pas. Le cuivre altère un peu la vivacité de la nuance, naturellement très vive.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 11 mars 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4, sous la présidence de M. E. Blondet, vice-président.

Sont présents : MM. Broc, Calligé, A. Dubosc, Gascard père, Gasly, Kehn, René Kœchlin, Lailler père, Laboureur, Masure fils, Justin-Mueller, Ch. Reber, Wallon.

Absents et excusés : MM. Reber père et Balanche.

Action du sulfate de cuivre dans le traitement après teinture des colorants azoïques directs pour coton avec ce sel. M. Justin-Mueller lit une note sur ce sujet : il mentionne la théorie de M. Albert Scheurer sur la protection des teintes contre la lumière solaire par l'oxyde de cuivre qui reste indemne. D'après les observations et les essais faits, le sulfate de cuivre agit chimiquement sur les teintes des colorants azoïques directs lorsqu'on les traite après teinture d'une façon prolongée avec ce sel. Une action analogue se produit en traitant par du sulfate de cuivre des colorants azoïques formés sur la fibre même, tel que le rouge de paranitraniline et le bleu de dianisidine. Il se forme un sel de cuivre de la matière colorante, le cuivre allant dans le premier cas au groupe sulfo, dans le deuxième cas aux hydroxyles. Lorsque, dans la même molécule, il se trouve des groupes sulfo et hydroxyles, le cuivre peut, sous certaines conditions, aller dans les deux.

Après quelques observations faites par M. le Président, le Comité demande lecture de la note en séance générale avec impression au *Bulletin* et un tirage à part de vingt-cinq exemplaires pour l'auteur.

Fédération des sociétés industrielles et savantes. — M. Broc lit au nom de M. Ballanche leur rapport fait en collaboration sur l'examen de la brochure du Dr Lancry concernant cette fédération. Le projet de la fédération consiste en ce que chaque société adhérente adresse au siège de la Fédération, sur tous ses travaux et sur toutes les études qui lui sont présentées, quelques lignes très courtes indiquant le titre, le but et le résultat. Les notes des différentes sociétés seront réunies dans un bulletin de la fédération qui sera envoyé à chaque société adhérente. Les rapporteurs concluent qu'en principe l'idée est excellente, car les différentes sociétés savantes, travaillant individuellement, ignorent souvent ce que font les autres. Ils proposent de donner notre adhésion pour une année avec une dépense maxima de 50 francs et de s'occuper sans retard de la chose. Le Comité, à l'unanimité, se range à l'avis de ses rapporteurs.

Enlevages à l'hydrosulfite formaldéhyde. — M. V. Michel fait observer que, d'après diverses publications faisant la critique du pli Kurz, on est tenté de croire que dans ses proportions M. Kurz indique beaucoup trop peu d'aldéhyde formique comparativement à l'hydrosulfite. Or, en faisant agir le formol sur de l'hydrosulfite solide, il y a une forte élévation de température, une grande partie du formol se dégage en même temps qu'une partie de l'hydrosulfite se décompose : mais la décomposition de ce dernier n'est pas en rapport avec le dégagement du premier. En faisant, par contre, agir le formol sur une solution de l'hydrosulfite solide, l'élévation de la température est bien moindre, et, en opérant ainsi, il ne faut pas beaucoup plus d'aldéhyde formique pour saturer complètement l'hydrosulfite que celui indiqué dans les proportions de M. Kurz. Ce dernier, en opérant méthodiquement, était, par conséquent, bien près de la réalité. Cette communication donne lieu à une discussion générale sur ce sujet, dans laquelle M. A. Dubosc fait remarquer que, si, dans une combinaison d'hydrosulfite-formol, il y a excès d'hydrosulfite, cet excès en se décomposant forme d'abord du bisulfite qui agit sur la combinaison hydrosulfite-formol en s'emparant d'une partie du formol ; il met par conséquent de l'hydrosulfite en liberté, qui, n'étant plus combiné, se décompose à son tour rapidement, et ainsi de suite. La rapidité de la décomposition d'un hydrosulfite-formol ne contenant pas l'aldéhyde formique nécessaire pour saturer complètement l'hydrosulfite s'explique aisément d'après ce qui précède. M. A. Dubosc fait en outre part au Comité que, pour former de l'hydrosulfite-formaldéhyde, il est préférable de faire agir de la poudre de zinc sur du bisulfite aldéhydé que de faire agir du formol sur de l'hydrosulfite.

Il dit ensuite qu'on obtient facilement et rapidement de l'hydrosulfite en faisant passer du gaz acide sulfureux sur de l'amalgame de sodium.

Rédaction des procès-verbaux. — M. Justin Mueller, secrétaire, propose de rédiger les procès-verbaux, dans le but de leur donner plus d'intérêt, en indiquant chaque sujet communiqué ou discuté au Comité par un titre qui sera imprimé en italiques. Adopté.

Impressions des épreuves des procès-verbaux. — Les procès-verbaux n'étant publiés que quelques mois après la séance du Comité, et l'intérêt général qu'ils offrent étant souvent par ce retard beaucoup diminué, en ce sens que des questions discutées par le Comité le sont dans beaucoup de cas et en même temps aussi par d'autres Sociétés qui publient leurs procès-verbaux beaucoup plus tôt, à l'unanimité, le Comité demande à la Société que des épreuves des procès-verbaux soient tirées immédiatement après la lecture en séance générale et envoyées aux principaux périodiques ainsi qu'aux sociétés avec lesquelles nous échangeons nos bulletins.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

ACIDE NITRIQUE (Action de l' sur la cellulose, par M. **EDM. KNECHT** (*Journal Soc. of Dyers and Colourists*, 1904, p. 68).

En 1896, l'auteur avait déjà montré que l'acide nitrique à 34° B. agit à peine sur la cellulose, mais qu'à 42° B. son action est comparable à celle de la soude concentrée et produit le mercerisage du coton.

Ses dernières recherches sur ce sujet avaient pour but de vérifier si l'acide nitrique donne, avec la cellulose, une combinaison analogue à celle que Mercyer avait reconnue se former avec la soude $(C^6H^{10}O^5)^2.Na^2O$.

Plongé dans l'acide nitrique, marquant de 42 à 42°,5 B., le coton prend un aspect parcheminé : l'action maxima semble correspondre à un contact de 2 minutes. Lavé jusqu'à neutralité, le coton reprend son apparence normale; mais il s'est fortement contracté, renferme plus d'humidité que le coton ordinaire, et montre une plus grande affinité pour certains colorants. En résumé, le coton traité à l'acide nitrique se comporte comme le coton mercerisé à la potasse, dont les propriétés sont moins prononcées que celles du coton mercerisé à la soude; mais son affinité pour les colorants directs et sulfurés est supérieure à celle de ce dernier.

L'emploi de dissolvants pour enlever l'excès d'acide nitrique fut essayé sans succès : il fallut l'exprimer au moyen de papier filtre, puis exposer le coton trois à quatre jours sous une cloche avec de la chaux vive, fraichement préparée. A ce moment, le coton est parfaitement desséché; il répand des fumées à l'air humide et donne au toucher une impression de chaleur. L'eau décompose immédiatement la combinaison, qui semble être $C^6H^{10}O^5.HNO^3$, en donnant de l'acide nitrique et une cellulose, qui renferme environ 4 % d'humidité de plus que la cellulose primitive. On constate en même temps un affaiblissement de la fibre. En chauffant la combinaison à 100°, sous pression réduite, elle dégage des quantités de gaz nitreux, et il reste un résidu blanc, se laissant facilement réduire en poudre, complètement soluble à froid dans la soude et partiellement dans l'ammoniaque. Chauffée avec la liqueur de Fehling, la solution alcaline donne un précipité abondant d'oxyde cuivreux. Il n'est pas douteux que ce produit de décomposition ne renferme de l'oxy-cellulose, que Cross et Bevan ont obtenue en traitant la cellulose par un fort excès d'acide nitrique.

Le dosage de l'acide nitrique, provenant de la décomposition du nouveau corps, a été fait au moyen d'une solution normale de carbonate de soude, le méthyl-orange étant employé comme indicateur. On a trouvé ainsi 35,8 % d'acide au lieu de 37,2 qu'indique la théorie. Kehrmann a montré que la phénanthrène-quinone se combine avec l'acide nitrique concentré, pour donner un nitrate en beaux cristaux rouge-orange, que l'eau décompose instantanément. Ces cristaux perdent de l'acide nitrique quand on les met dans le vide en présence de chaux, mais moins vite que le composé correspondant de la cellulose.

Comme, d'après Cross et Bevan, la molécule de cellulose renferme très probablement un groupe cétonique, on pourra représenter sa combinaison avec l'acide nitrique de la manière suivante :

$$CH^2(CH^2.OH)^4CO + HNO^3 = CH^2(CH^2.OH)^4.C\begin{cases}ONO^2\\OH\end{cases}$$

Le coton mercerisé à l'acide nitrique présente une affinité spéciale pour certains colorants acides, presque égale à celle des fibres animales : par contre, l'affinité pour les colorants directs est diminuée dans le même rapport. Le coton, le coton traité par l'acide azotique, et les fibres animales ne montrent pas de différence vis-à-vis du bleu méthylène.

Une série d'essais a été faite avec de l'acide nitrique à diverses concentrations :

Densité de NO^3H	NO^3H absorbé.	Contraction de la fibre.
1,100	3,0 %	1 %
1,200	3,7	1
1,300	3,8	1
1,325	7,1	1
1,350	7,4	1
1,375	7,5	1
1,380	10,8	2,5
1,400	27,3	10
1,415	35,8	13

Ces nombres montrent que le phénomène se passe en trois phases, dont la troisième répond à de faibles différences de concentration de l'acide.

L'acide nitrique, de densité plus élevée que 1,415, donne toujours une certaine proportion de nitrocellulose. Avec de l'acide de densité 1,450, il s'en fixe 40,6 % sur la cellulose; mais elle est déjà assez fortement nitrée pour ne plus, après élimination de l'acide, se teindre avec l'Erika.

L'acide chlorhydrique, l'acide acétique glacial et l'acide formique anhydre, dans les mêmes conditions d'expérience que pour l'acide nitrique, ne restent fixés qu'en faibles proportions (2 à 3 %).

R.

MATIÈRES COLORANTES

DIBENZALACÉTONE et triphénylméthane, par MM. **A. BEYER** et **V. VILLIGER** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 597).

Les auteurs avaient précédemment décrit un anhydride ne renfermant pas d'oxygène, du *p.*-aminotriphénylcarbinol. Ils ont établi que cet anhydride est un produit de condensation bimoléculaire du corps $(C^6H^5)^2:C:C^6H^4:NH$, dont ils avaient dans le principe admis la formation.

L'anhydride du *p.*-phénylaminotriphénylcarbinol a été aussi préparé : sa molécule est simple et non condensée. On transforme le chlorure de diphényl-*p.*-anisylcarbinol en l'anilide correspondant; puis celui-ci est chauffé avec de l'acide benzoïque, de l'acide acétique ou d'autres acides organiques. La réaction se fait d'après l'équation :

$$(C^6H^5)^2(CH^3O.C^6H^4).C.NH.C^6H^5 = C^6H^5.N:C^6H^4:C:(C^6H^5)^2 + CH^3OH.$$

Le produit est purifié en le transformant successivement en picrate et en sulfate, le traitant par l'ammoniaque étendue et extrayant à l'éther. Le corps pur se présente sous la forme de cristaux rouges : il se combine facilement aux alcools, à l'aniline, à l'eau, pour donner des produits incolores, du type carbinol.

Les acides donnent des sels de structure quinoïde fortement colorés.

R.

NITROBENZÈNE (Diazotation du), par MM. E. **BAMBERGER** et **A. WETTER** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 629).

On fait avec de l'essence de pétrole et de l'amidure de sodium une pâte, qu'on ajoute au nitrobenzène, placé dans un mélange réfrigérant. On constate au moyen de naphtolate de sodium la formation de traces de diazotate de benzène sodium normal. Il se forme en définitive une certaine proportion d'isodiazotate.

La formation du premier répond probablement à l'équation :

$$C^6H^5.NO^2 + H^2N.Na = C^6H^5(N^2ONa) + H^2O.$$

Si l'on chauffe le mélange, il ne se forme que de l'isodiazotate, mais en très petite quantité.

La présence de β-naphtol favorise considérablement la formation du diazoïque, bien qu'on n'obtienne pas la quantité théorique de benzène-azo-β-naphtol.

La réaction se passe d'après l'équation :

$$C^6H^5.NO^2 + H^2N.Na + C^{10}H^7.OH = C^6H^5.N^2.C^{10}H^6.OH + NaOH + H^2O.$$

L'aniline, le nitrite de sodium, le β-naphtol et le nitrobenzène, en l'absence de l'eau, ne donnent pas de benzène-azo-β-naphtol, même au bout d'une semaine, et par conséquent la formation de colorant dans l'expérience précédente ne saurait être attribuée à la formation d'aniline et de nitrite de sodium, aux dépens de l'amidure de sodium et du nitrobenzène.

R.

COLORANTS BASIQUES du diphényl et triphénylméthane, par M. **J. v. BRAUN** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 633).

Si le vert malachite ne réagit pas facilement avec le bromure de cyanogène, par contre son leuco dérivé donne avec lui le corps : $(CN.(CH^3)N.C^6H^4)^2 : CH.C^6H^5$, qui, oxydé par le permanganate de potasse, se transforme en carbinol.

Celui-ci ne se dissout pas dans les acides minéraux étendus, mais se dissout dans les acides concentrés, en donnant des solutions rouge foncé, tandis que les sels du vert malachite ordinaire sont verts. Cette différence de couleur correspondrait à une différence de constitution. Au point de vue chimique, la seule distinction importante consiste en ce que, tandis que les groupes diméthylaminés du vert malachite peuvent donner des groupes ammonium par l'addition d'un acide, les groupes cyanométhylaminés ne peuvent se transformer en groupes ammonium. Les sels verts du tétraméthyldiaminotriphényl-carbinol sont donc des dérivés de l'ammonium du type quinoïde, comme on les représente généralement.

R.

ACIDE ANTHRAQUINONE-α-monosulfoné, par MM. **C. LIEBERMANN** et **B. PLEUS** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 646).

En 1880, Liebermann et Bischoff retirèrent de l'acide anthraquinomonosulfonique un acide anthracène sulfonique, qui, distillé avec du prussiate rouge et hydrolysé, donna un mélange de deux acides carboxyliques isomères, séparables par les solubilités différentes de leur sel de baryum. L'acide du sel soluble fut trouvé identique à l'acide α-carboxylique, et la position du groupe carboxyle fut démontrée être la même que celle de l'hydroxyle dans l'hydroxyanthraquinone. La production de l'acide anthracène-carboxylique au moyen du sel de sodium de l'acide anthraquinone-α-monosulfoné montre bien que la formation de l'acide, provenant du sel de baryum soluble, est due à la présence de l'acide α dans l'acide commercial anthraquinone monosulfoné.

R.

PHÉNOLPHTALÉINE (Constitution de la), par MM. **A. GREEN** et **A. PERKIN** (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1904, p. 319).

Une solution de phénolphtaléine, décolorée par un excès d'alcali caustique, peut être entièrement neutralisée, sans recoloration, si l'opération se fait à une température peu élevée avec de l'acide acétique étendu. La solution neutralisée, incolore, repasse au rouge intense par l'ébullition et redevient en même temps alcaline. Si la liqueur est acidifiée, puis abandonnée à elle-même un certain temps ou chauffée, il se précipite de la phénolphtaléine à l'état de liberté, qui se dissout en rouge dans les solutions alcalines. D'après les chiffres obtenus au cours du titrage à l'acide acétique, la neutralisation correspond à la présence dans la solution du sel de l'acide carbinolcarboxylique :

$$C^6H^4(CO^2M).C(OH)(C^6H^4.OH)^2.$$

Ces observations ne s'accordent pas avec l'hypothèse d'une dissociation électrolytique, mais s'expliquent simplement par la théorie quinoïde, en attribuant les variations de couleur à un passage du type quinoïde au type benzénoïde, ou inversement, changement qui proviendrait d'une hydratation ou d'une déshydratation. De cette façon, la première action de l'alcali sur la phénolphtaléine libre (lactone) consisterait probablement dans le remplacement de l'hydrogène phénolique par le métal alcalin. Ce sel instable doit se transformer immédiatement en sel quinoïde coloré :

$$C^6H^4(CO^2K).C(C^6H^4.OH) : C^6H^4 : O,$$

par transport direct du métal du groupe phénolique au groupe carboxylique.

Par un excès d'alcali, ce sel coloré est converti en sel incolore du carbinol :

$$C^6H^4(CO^2K).C(OH)(C^6H^4.OH).C^6H^4.OK ;$$

et ce dernier, neutralisé par l'acide acétique donne :

$$C^6H^4(CO^2K).C\,C^6H^4.OH)^2.OH,$$

qui est aussi incolore.

La potasse caustique est mise en liberté, en faisant bouillir ce dernier corps, et la lactone

$$CO\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 \diagdown\end{matrix}C(C^6H^4.OH)^2.$$

formée, est convertie en même temps en sel quinoïde coloré, avec mise en liberté de l'alcali.

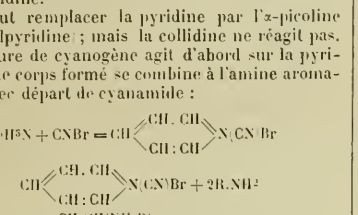
R.

PYRIDINE (Nouvelle classe de colorants dérivés de la), par M. **W. KÖNIG** (*J. für prakt. Chemie*, 1904, p. 105).

Un mélange de 1 molécule de pyridine et de 2 molécules d'une amine aromatique dans un dissolvant approprié est soumis à l'action du bromure ou du chlorure de cyanogène : il se forme dans ces conditions des matières colorantes, en même temps qu'il se sépare de la cyanamide.

Les colorants ainsi obtenus sont le plus souvent chimiquement purs, cristallisent bien et vont du jaune au violet, en passant par l'orange et le rouge. Les teintures sur soie possèdent une magnifique fluorescence. Plusieurs de ces colorants ont une affinité notable pour le coton non mordancé. Ils sont en général difficilement solubles dans l'eau, mais plus solubles dans l'alcool chaud, l'acide acétique et la pyridine.

On peut remplacer la pyridine par l'α-picoline (α-méthylpyridine) ; mais la collidine ne réagit pas. Le bromure de cyanogène agit d'abord sur la pyridine, et le corps formé se combine à l'amine aromatique, avec départ de cyanamide :



Les nuances sur soie des colorants provenant de diverses amines sont les suivantes : aniline, orange avec fluorescence jaune ; cumidine, orange ; β-naphtylamine, rose avec fluorescence rouge jaune ; acide sulfanilique, orange avec fluorescence verte, disparaissant dans l'eau bouillante ; amino-azobenzène, héliotrope ; acide *p*.-aminosalycilique, brun ; dehydrothiotoluidine, rouge ; benzidine, violet.

R.

ACIDE CARBONIQUE (Action sur les solutions de nitrite de sodium (1), par **MM. C. MARIE et R. MARQUIS** (*Comptes Rendus*, 1904, p. 367).

Les auteurs concluent des expériences suivantes que l'acide nitreux est mis en liberté :

1° Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique pur dans une solution de nitrite de sodium contenant de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon ; de l'iode est mis rapidement en liberté ;

2° Si l'on agite avec du chloroforme une solution de nitrite de sodium et d'iodure de potassium, le chloroforme ne se colore pas ; mais, si l'on sature la solution d'acide carbonique, la couche de chloroforme prend une coloration due à la mise en liberté d'iode ;

3° Un courant d'acide carbonique pur est envoyé à travers une solution de nitrite de sodium, et de là dans une solution d'iodure de potassium, renfermant de l'empois d'amidon : celui-ci se colore faiblement, mais nettement en bleu.

R.

MÊME SUJET, par **M. L. MEUNIER** (*Comptes Rendus*, 1904, p. 502).

L'auteur combat les conclusions de MM. Marie et Marquis. Il sature d'acide carbonique une solution de nitrite de sodium, qu'il partage en deux parties, dont l'une est additionnée d'iodure de potassium. La première montre une séparation progressive d'iode à l'état de liberté, tandis que quelques gouttes de la seconde, mises sur du papier ioduré, ne décèlent pas les moindres traces d'acide nitreux libre.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, p. 109.

L'auteur explique la troisième expérience de MM. Marie et Marquis par la présence de traces de sels halogènes, qui se trouvent comme impuretés et agissent de la même manière que les iodures.

R.

L'explication que donne M. Meunier de la formation du diazoamidobenzène, par l'action de CO^2 sur une solution aqueuse d'aniline en présence de nitrite, repose sur l'hypothèse de la production d'un carbonate d'aniline. Celui-ci ferait la double décomposition avec le nitrite de soude pour donner du nitrite d'aniline, qui, par perte de 1 molécule d'eau, se transformerait en nitrosamine $C^6H^5 — NH — NO$, ou en sa forme tautomère de $C^6H^5 — N = N — OH$. Ce dernier corps réagirait sur de l'aniline libre et donnerait le diazoamidobenzène $C^6H^5 — N = N — NH — C^6H^5$.

Dans nos notes de 1892, nous retrouvons la formation du diazoamidobenzène par l'action de CO^2, sur une solution d'aniline dans l'alcool étendu renfermant du nitrite de soude. Cette observation n'ayant pas été publiée à l'époque, nous ne la mentionnons que pour mémoire. Mais nous avions étendu la réaction à divers corps et en particulier à l'aldéhyde benzoïque, sur laquelle CO^2 est sans action. En ajoutant de l'eau au produit de la réaction, il se dépose une huile qui se concrète rapidement. Le corps de premier jet fond à 106°. C'est de l'aldéhyde paranitrobenzoïque.

Cette nitration s'explique aisément, si l'on admet la mise en liberté de l'acide ou plutôt de l'anhydride azoteux, qui, en présence de l'eau, se décompose en acide nitrique *et en bioxyde d'azote.*

La réaction serait semblable à celle qui consiste à transformer en β-nitroalizarine l'alizarine mise en suspension dans de l'acide acétique glacial, auquel on ajoute peu à peu du nitrite de soude.

M. P.

β-NAPHTYLAMINE (Préparation de dérivés substitués de la), au moyen d'amines aromatiques, en présence de bisulfite, par **MM. H. BUCHERER et A. STOHMANN** (*Zeits. Farben u. Textil Chemie*, 1904, p. 57 et 77).

Quand on traite le β-naphtol et la β-naphtylamine ou leurs dérivés par des amines aromatiques, en présence d'un bisulfite, on obtient des β-naphtylamines secondaires. La réaction se divise en deux phases :

I. $\beta\text{-R.OH} + HO.SO^2Na = R.O.SO^2Na + H^2O$
ou $\beta\text{-R.NH}^2 + HO.SO^2Na = R.O.SO^2Na + NH^3$
II. $R.O.SO^2Na + H^2N.R' = R.NH.R' + NaHSO^3$

Avec l'α-naphtol et l'α-naphtylamine, la première phase se passe bien, mais non la seconde.

La condensation des dérivés du β-naphtol et de la β-naphtylamine avec les bases aromatiques, au moyen du bisulfite, fut conduite de la manière suivante :

On dissolvait dans aussi peu d'eau bouillante que possible ces dérivés, et on ajoutait peu à peu à la dissolution, chauffée au bain-marie, le bisulfite chauffé préalablement. Les dérivés sulfonés passaient en partie à l'état de sels par l'addition du bisulfite ; on les amenait autant que possible à l'état de dissolution et ajoutait les amines aromatiques. Le mélange ainsi composé était chauffé en réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'un titrage au *p*.-nitrodiazobenzol n'accusât plus d'augmentation dans la formation du nouveau dérivé. Une prise d'essai, rendue nettement alcaline par la soude caustique,

était débarrassée par l'ébullition de l'amine en excès. On saturait à l'acide sulfurique et chassait l'acide sulfureux par l'ébullition. Puis on ajoutait goutte à goutte la solution du diazo, jusqu'à ce que du papier-filtre mouillé avec la liqueur ne se colorât plus ni avec la solution du diazo, ni avec une solution faiblement alcaline de sel de Schæffer.

Quand on a atteint ce moment, la matière colorante est filtrée, lavée avec une solution de sel marin, saturée à l'acétate de soude et titrée à nouveau avec la solution de diazo. Le nombre de gouttes de celle-ci, qu'il faut employer d'une part avec le corps en présence d'acide minéral et d'autre part en présence d'acide acétique, donne le rapport dans lequel la nouvelle naphtylamine substituée se trouve avec le dérivé du naphtol ou de la β-naphtylamine mis en œuvre.

Les corps préparés par cette méthode sont les suivants :

1. Phényl-2-aminonaphtaline.
2. Phényl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
3. *o.*-tolyl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
4. *p.*-tolyl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
5. *m.*-xylyl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
6. *p.* oxyphényl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
7. *p.*-æthoxyphényl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
8. *p.*-aminophényl-2-aminonaphtaline-6-sulfoné.
9. Phényl-2-aminonaphtaline-4',6-disulfoné.
10. Phényl-2-aminonaphtaline-3',6-disulfoné.
11. Phényl-2-amino-naphtaline-8-sulfoné.
12. *p.*-tolyl-2-aminonaphtaline-8-sulfoné.
13. *p.*-oxyphényl-2-aminonaphtaline-8-sulfoné.
14. *p.*-æthoxyphényl-2-aminonaphtaline-8-sulfoné.
15. *p.*-tolyl-2-aminonaphtaline-6,8-disulfoné.
16. Phényl-2-amino-5-oxynaphtaline-7-sulfoné.
17. Phényl-2-amino-8-oxynaphtaline-6-sulfoné.
18. *p.*-oxyphényl-2-amino-8-oxynaphtaline-6-sulfoné.
19. *p.*-æthoxyphényl-2-amino-8-oxynaphtaline-6-sulfoné.
20. *p.*-oxyphényl-2-aminonaphtaline.
21. 2-oxynaphtaline-6-pararosaniline sulfonée.
22. 2-pararosanilido-naphtaline-6-sulfoné.

R.

OZONE (Action de l') et de la poussière sur la solidité à la lumière de certaines couleurs teintes sur coton (*Leipz. Färber Zeitung*, 1903, p. 461).

Les observations ont été faites dans un pays de prairies et de forêts et ont donné des résultats variables avec les différentes saisons de l'année. Par exemple, au printemps, il suffisait de trois ou quatre jours d'exposition à l'air pour qu'un tissu de coton teint en indigo se fût notablement décoloré, tandis qu'un gris en campêche et au fer n'avait pas été du tout altéré.

Ce résultat serait dû à la présence de l'ozone dans l'air, car, en été, époque de l'année où la quantité d'ozone est presque nulle, c'est tout le contraire que l'on observe : en quatorze jours d'exposition, l'indigo a très peu souffert, tandis que le gris s'est fortement décoloré.

La poussière des rues affecte aussi la solidité à la lumière des couleurs teintes. L'indoïne par exemple, après exposition à la lumière dans un endroit sans poussière, fut reconnue plus solide à la lumière que l'indigo. Mais une chemise de charretier, teinte en indoïne, rapidement décolorée, vint infirmer ce jugement. La décoloration provenait de la poussière des routes, car des échantillons teints en indoïne et en indigo et exposés à la lumière furent mouillés de temps à autre avec de l'eau renfermant de la poussière des rues : en six jours, l'indoïne avait disparu, tandis que l'indigo n'avait pas sensiblement pâli.

R.

BLANCHIMENT

CHLORURE DE CHAUX (Préparation des solutions de (1), par M. **L. GRIFFIN** (*Journ. of the Soc. of. Chem. Ind.*, 1904, p. 174).

L'auteur a été pendant près de vingt années dans la fabrique de pâte à papier et de papier The Duncan Company, qui employait de 100 à 250 tonnes de chlorure de chaux par mois à cette époque. La fabrication du chlorure de chaux a été bien améliorée pendant cet intervalle de temps, et le produit commercial renferme aujourd'hui couramment de 38 à 39 % de chlore.

La qualité de l'eau employée pour faire les solutions de chlorure de chaux a une grande influence sur les résultats. L'emploi des eaux naturelles, qui renferment une petite quantité d'acide carbonique libre, abrège la durée de l'opération.

La température de l'eau est un facteur important. On peut employer de l'eau chaude, mais il ne faut pas perdre de vue les frais supplémentaires que sa préparation entraîne. L'auteur croit qu'il n'y a pas d'inconvénient à employer de l'eau à 12-15° C.

Relativement à la durée de l'agitation, 10 à 15 minutes sont suffisantes avec un bon appareil.

Quant à la concentration des solutions, l'auteur opine pour 4°,5 à 5° B. La solution à 3° B., obtenue en mélangeant celle-ci et celle que fournit le premier lavage des résidus, donne les meilleurs résultats dans la pratique. C'est une bonne concentration, plus régulière que les concentrations supérieures. Elle correspond à un volume de 1 pied cube pour 3,75 livres de chlorure de chaux de bonne qualité.

L'installation pour une faible consommation est la suivante. Deux cuves en béton rondes ou carrées de même capacité (plutôt carrées), un peu plus profondes que larges, sont munies d'agitateurs et de siphons pour soutirer la liqueur claire et l'amener, par un conduit unique, dans un réservoir commun d'une capacité au moins égale à celle des deux cuves réunies.

Celles-ci doivent être au niveau du sol pour permettre d'y verser facilement le chlorure de chaux en poudre. Le réservoir commun doit être à un niveau plus bas.

Une des deux cuves renferme la liqueur à 4°,5 B. d'une opération directe ; l'autre, le dépôt d'une opération antérieure. On remplit celle-ci d'eau, ou d'une solution faible, comme on le verra plus loin, et on met en mouvement les agitateurs, juste assez pour produire un mélange uniforme. On obtient ainsi une liqueur marquant environ 1°,5 B. On obtient, avec les deux cuves, une liqueur à 3° B., en mélangeant des volumes à peu près égaux de leur contenu dans le même temps.

Le dépôt de la seconde liqueur est recouvert d'eau et la cuve bien remplie ; on manœuvre les agitateurs comme précédemment et obtient une troisième liqueur, qui est déversée par une petite pompe dans une cuve renfermant un dépôt non encore lavé. Il se produit ainsi ce qu'on a appelé une seconde

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 284, le travail sur le même sujet de MM. Carey et Muspratt.

liqueur. Le dépôt de la troisième liqueur n'est plus lavé. La cuve est prête alors pour être chargée avec une nouvelle portion de chlorure de chaux, et l'on recommence la série des opérations indiquées.

Il faut remarquer que l'on emploie beaucoup de temps à préparer la troisième liqueur, et que celle-ci est employée à laver un dépôt frais, pour lequel il vaudrait mieux employer de l'eau pure: il serait préférable de se servir de cette troisième liqueur pour attaquer directement le chlorure de chaux. Dans ce cas, il faut pouvoir disposer de quatre cuves.

L'auteur a employé un certain temps trois cuves, donnant respectivement des solutions à 6°, 2° et 1° B.: leur mélange à volumes à peu près égaux donnait une liqueur à 3° B. On opérait méthodiquement, chaque lavage se faisant à l'eau pure, à la température de 21 à 24°. Les résultats furent très satisfaisants.

Pour une consommation quotidienne de 10 tonnes de chlorure de chaux, l'installation comprenait 4 cuves bétonnées, d'environ 1100 pieds cubes chacune, munies de siphons aboutissant à une conduite unique et un mélangeur, d'environ 300 pieds cubes, sans agitateur, mais dans lequel une pompe centrifuge peut donner à toute la masse un mouvement rotatoire: cette pompe est mise en communication à volonté avec l'une ou l'autre des 4 cuves.

Le principal du travail est celui des deux liqueurs décrit précédemment. Une cuve est remplie avec la solution concentrée qui provient du mélange du contenu identique de trois ou quatre mélangeurs: cela demande environ une heure. La cuve est prête pour une nouvelle opération, qui, avec de l'eau à 12°, se fait en cinq à six heures et donne environ trois pieds cubes de résidus pour 100 livres de chlorure en poudre.

Les résidus sont lavés deux fois, donnant seconde et troisième liqueur, comme on a vu précédemment.

R.

TEINTURE

TITANE (Diverses applications des composés du), par M. **HOWARD SPENCE** *Journal Soc. of. Dyers and Colourists*, 1904, p. 63).

L'acide titanique était employé depuis longtemps en céramique et en métallurgie. Dans ce dernier domaine, on peut rappeler les recherches de R. Mushet, qui remontent à quarante ou cinquante ans et qui ont été reprises et étendues récemment par A.-J. Rossi de New-York. Le titane semble devoir jouer un rôle important dans les industries du fer et de l'acier, plutôt comme éliminateur d'impuretés que comme élément constituant. Comme l'a fait remarquer Rossi, l'action du titane tient à son grand pouvoir réducteur et à sa grande affinité pour l'azote.

Dès 1885, M. J. Barnes indiquait la propriété que possède l'acide titanique de se combiner aux matières colorantes. Les premières applications qu'il en fit pour fixer sur les fibres végétales les colorants basiques, au moyen du tannate de titane, sont de 1896.

C'est vers cette époque que l'auteur essaya d'extraire industriellement l'acide titanique des résidus de bauxite, ayant servi à la préparation de sels d'alumine.

L'acide titanique s'y trouve associé avec une à cinq fois son poids de silice et une certaine proportion d'alumine et d'oxyde de fer : seul, il se dissout dans l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique concentré. Ce dernier, employé à l'état de bisulfate de soude, donne un sulfate double $TiO.Na^2(SO^4)^2 + 2H^2O$, cristallisé, soluble dans 33 parties d'eau froide et décomposable par l'eau bouillante. Les sels de potasse et d'ammoniaque, moins solubles, se préparent facilement : il existe aussi des sulfates basiques, solubles en partie dans l'acide sulfurique étendu. Le sel de sodium sert à préparer l'orthohydrate de l'acide titanique, qui sert à faire les sels solubles de titane, pour lesquels cet hydrate est nécessaire. On peut aussi partir du sulfate $Ti(SO^4)^2 + 3H^2O$.

D'après une curieuse observation, en dissolvant l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique, l'orthohydrate ne peut être employé, si l'on opère dans des vases en plomb, car celui-ci est attaqué et le sel réduit à l'état de fluorure titaneux : mais il n'en est pas de même avec le métahydrate ou le sulfate basique.

Un des sels de titane les plus employés, spécialement dans l'industrie des cuirs, est l'oxalate double de titane et de potassium, $TiO.K^2C^2O^4{}^2 + H^2O$, facilement soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, et l'un des sels de titane cristallisés les plus stables.

En général, les sels simples de l'acide titanique, sulfate et oxalate, sont assez facilement décomposables en solution ; mais les sels doubles alcalins sont beaucoup plus stables : pourtant le fluorure de titane fait exception.

La solution de tannate de titane dans l'acide oxalique convient très bien pour mordancer les fibres végétales, ainsi que pour certaines applications dans la teinture des cuirs, en particulier les cuirs tannés au chrome et à l'alumine. Pour le mordançage des fibres, on prend plus de tannin que pour les cuirs.

Parmi les sels de Ti^2O^3, les plus intéressants au point de vue pratique sont le sesquisulfate et le sesquichlorure hydratés. On peut aussi citer le sulfate double $Ti^2.Na^2(SO^4)^4 + 5H^2O$, qui se présente aussi avec 12 molécules d'eau.

Par l'électrolyse des solutions d'un sel de titane, $TiCl^4$ par exemple, ou par dissolution du métal dans l'acide, il n'est pas possible d'obtenir un oxyde inférieur à Ti^2O^3, et pourtant le chlorure titaneux est au moins 20 fois plus actif, comme réducteur des colorants azoïques, que le chlorure stanneux.

M. Edm. Knecht a indiqué (1) diverses applications des sels de titane : dosage volumétrique des colorants azoïques, des corps nitrés et nitrosés, des sels ferriques ; réaction des sels de cuivre très dilués ; enlevages sur colorants azoïques et autres, etc.... L'action des sels titaneux est plus accentuée sur les fibres végétales que sur les fibres animales.

Récemment, on a préconisé l'emploi des solutions étendues de sels titaneux pour réduire l'oxycellulose : les parties de la fibre, affaiblies par la formation d'oxycellulose, reprendraient de la solidité.

Les *Farbwerke* (M. L. B.) de Hœchst ont transformé, au moyen de petites quantités d'oxyde titaneux, le nitrobenzène en aniline, la quinone en hydroquinone, etc. L'oxyde Ti^2O^3 est régénéré électrolytiquement, d'une manière continue.

On peut encore citer, comme exemple de l'action réductrice de l'oxyde titaneux, la production d'hydrosulfite, en partant du bisulfite et d'un sel titaneux.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 108 et 279.

Le coton et la soie se prêtent bien à la teinture en tannate de titane et au mordançage avec les sels de titane. Le premier, d'un jaune d'or, résiste bien à la lumière et au savon et convient pour la teinture de certains articles de broderies.

Dans la teinture du papier, il donne un brun rouge très riche et peut servir à la préparation des papiers, imitation du cuir.

Sur laine, le mordant à l'acide titanique ne présente pas d'avantages sur ceux d'alumine et de chrome, mais dans certains cas particuliers, celui de l'orange d'alizarine, par exemple, il donne, d'après Hummel, des résultats supérieurs. Il faut noter aussi le noir au campêche, qui est noir noir avec le titane, au lieu d'être noir bleu, comme avec le chrome.

Les sels de titane ont trouvé de nombreuses applications pour la teinture des cuirs. On a beaucoup utilisé la nuance que donnent les sels de titane directement sur le cuir tanné. Les couleurs à base de titane sont solides à la lumière et au frottement et donnent une économie de matière colorante. Les sels de titane peuvent remplacer l'émétique pour la fixation des couleurs basiques au tannin.

On obtient un excellent noir sur cuir tanné de la manière suivante. Les peaux sont traitées au turbulent avec un bleu d'aniline; on ajoute ensuite du campêche, et finalement un sel ferrique mélangé au tanno-oxalate de titane, qui ne doit pas être pris en excès, pour éviter que la nuance ne soit verdâtre. On ajoute après les colorants acides ou basiques, séparément et non en mélange. On peut aussi employer l'oxalate de titane cristallisé.

Deux nouvelles applications des sels de titane semblent avoir un bel avenir. M. C. Lamb a montré que l'acide titanique a la propriété de tanner les peaux, en donnant un cuir qui n'a pas la nuance verte du cuir tanné au chrome.

Les peaux, après épilage, sont plongées dans une solution de sulfate de titane et de sodium à 3/4° B. pendant une heure. La liqueur est alors renforcée avec une solution de sulfate basique à 3° 1/2 B., préparée en ajoutant peu à peu une solution étendue de carbonate de soude à une solution à 3° 1/2 B. de sulfate de titane et de sodium. Vers la fin de la quatrième heure, on ajoute une nouvelle quantité de sulfate basique et fait tourner les peaux trois heures. On ajoute encore un peu de solution concentrée de sulfate basique, et on continue à faire tourner, jusqu'à ce que les peaux soient suffisamment tannées. On les lave dans une solution étendue de sel marin, les lave à nouveau, teint et passe en corps gras.

La seconde application a trait à l'emploi des sels de titane comme ignifuges. On fixe sur les étoffes à rendre ininflammables l'acide titanique seul, ou en mélange avec les acides stannique et silicique. On peut teindre les étoffes au bouillon, sans danger pour elles. Contrairement à l'acide tungstique, qui a une tendance à se combiner aux alcalis et à devenir soluble, l'acide titanique résiste au savon et aux alcalis.

R.

IMPRESSION

COULEURS AU SOUFRE Enlevages sur, par M. W. ELBERS *Zeits. Farben u. Textil Chemie*, 1904, p. 99.

Le tissu teint en indigo katiguène B extra ou en noir katiguène SW extra, de la maison F. Bayer, est foulardé en solution d'alun de chrome à 1 °, et séché. On imprime le Blanc enlevage suivant :

1 340 gr. brilishgum.
4 330 — eau.
750 — terre de pipe.
1 500 — acide tartrique.
2 000 — chlorate de soude.
560 — prussiate jaune.

On vaporise 1/4 d'heure à la continue et savonne au large. La marchandise doit sortir bien sèche des chambres chaudes et être vaporisée aussitôt que possible.

Il n'existe pas de matières colorantes qui, ajoutées à ce blanc, résistent à son action et donnent un enlevage coloré. Il faut ronger en blanc, finir comme précédemment et foularder en un colorant se fixant au tannin par exemple, etc.

Ce procédé n'a rien de bien nouveau, le blanc rongeant étant simplement la couleur inventée en 1885 par M. P. Jeanmaire. Quant à la préparation en alun de chrome, on ne s'explique guère son rôle que comme celui d'un sel acide. Elle complique beaucoup une fabrication qui, vu ses résultats, devrait au moins avoir le mérite de la simplicité. R.

ROUGE DE PARANITRANILINE ET BLEU, par M. G. v. BLOCK *Zeits. Farben u. Textil Chemie*, 1904, p. 102.

L'auteur cite d'abord le procédé de M. Pluzanski, qui consiste à imprimer sur blanc la couleur suivante :

200 gr. tannin.
30 — acide tartrique.
100 — huile pour rouge.
360 — adragante.
200 — gomme Sénégal.
80 — bleu d'acétine.
20 — violet-cristal.

Passer 3 à 4 minutes au Mather-Platt et vaporiser 1 heure. On passe en émétique, savon, etc. Puis on prépare en β-naphtol :

20 gr. β-naphtol.
40 — soude à 22° B.
20 gr. émétique.
30 — glycérine.
50 — soude.

pour 1 litre d'eau.

On sèche et développe en diazo de paranitraniline, l'envers de la pièce touchant le rouleau fournisseur. On lave et savonne en boyaux, deux ou trois fois.

Le procédé de l'auteur consiste à imprimer sur préparé en β-naphtol et émétique la couleur suivante :

20 k. épaississant amidon.
320 gr. nitrosobase M 50 %.
90 — acide chlorhydrique à 20° B.
800 — glycérine.
2 000 — eau.
160 — oxynaphtol.
900 — acide oxalique.
4 000 — eau.
300 — bleu marine B1 M. L. B. N.
300 — violet cristal O M. L. B. N.
4 500 — eau.
3 000 — acide acétique à 6° B.
4 000 — acide tartrique 1 1.
6 000 — tannin 1 1.

On sèche, passe deux fois au Mather-Platt, 1 à 1 minute 1/2, laisse reposer 1 jour et passe en diazo de *p.*-nitraniline. Après une course d'environ 3 mètres, la pièce tombe dans la cuve à émétique, chauffée à 70-80°, puis passe en eau chaude, en trois cuves de savon et dans une cuve à eau. On lave encore au clapot ou à la machine. R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Nouvelle famille de produits chimiques** *L. Descamps* (B. F. 337530, 23 févr. 1903-13 avr. 1904).

On fait agir les aldéhydes sur les hydrosulfites; il se forme des composés très stables, se laissant dessécher sans décomposition et se conservant très bien à l'état sec.

Soumis à la chaleur humide comme le vaporisage, ils ont des propriétés réductrices énergiques qui les font employer comme rongeants.

L'Hyraldite A fabriquée par la Manufacture lyonnaise de matières colorantes (*R. G. M. C.*, n° 89 du 1er févr. 1904) *est un produit de ce genre.*

Production d'hydrosulfites (*Badische*) (B. F. 336942, 2 fév. 1903-21 mars 1904).

On fait agir l'anhydride sulfureux sur le sodium métallique, ou un de ses alliages, dans un milieu indifférent alcool, éther :

$$2Na + SO^2 = Na^2S^2O^4.$$

L'hydrosulfite obtenu est anhydre et reste très stable.

ORGANIQUE. — **Procédé et appareil pour la production de l'amidon soluble et de la dextrine** (*The Calico printer Association limited et W. Browning et J.-J. Barlow*) (B. F. 336903, 23 nov. 1903-21 mars 1904).

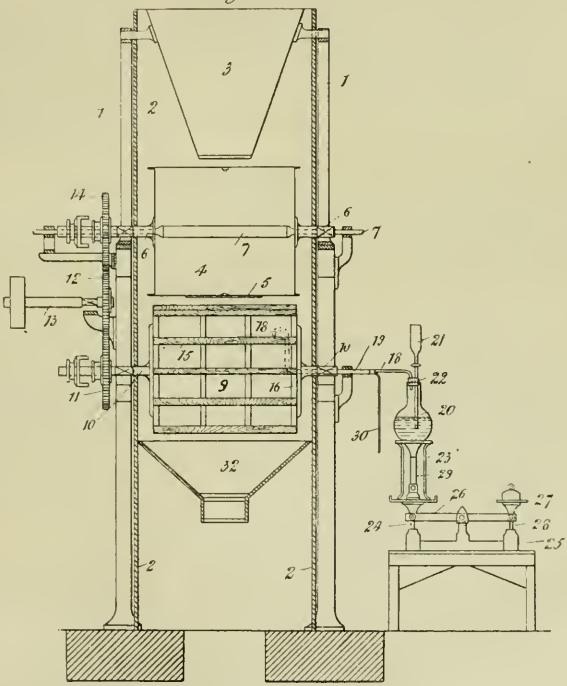
On introduit l'amidon en poudre, soit 300 k. par exemple, par la trémie 3 dans le cylindre 4, la porte 5, fig. 1, étant ouverte; on ferme ensuite cette porte et on fait tourner le cylindre 4 jusqu'à ce que l'amidon ait été chauffé à la température voulue. On arrête alors la machine de telle façon que la porte 5 du cylindre 4 se trouve directement au-dessus des panneaux, 17 qui occuperont, en même temps, la partie supérieure du convertisseur 9, et l'on provoque, successivement, le coulissage des panneaux 17 et l'ouverture de la porte 5, ce qui permet à la poudre d'amidon sèche et chaude de passer du cylindre 4 dans le convertisseur 9. Ceci fait, on ferme la porte 5 et les panneaux 17; on met de nouveau l'appareil en marche et on admet, sous forme de vapeur, dans le convertisseur 9 qui tourne lentement, environ 3 k. d'acide chlorhydrique du commerce, pris dans le ballon 20; cet acide agit dès lors sur l'amidon en poudre renfermé dans le convertisseur, où il est maintenu à la température voulue, et on continue le traitement jusqu'à ce que l'amidon ait été converti en amidon soluble ou en dextrine, suivant le cas, ce qui ne dépend que de la température.

On peut aisément se rendre compte de l'instant où la conversion est achevée en prélevant des échantillons, l'amidon se dissolvant, quand le traitement est terminé, dans l'eau bouillante en donnant une liqueur fluide et limpide qui se gélatinise en refroidissant.

Une fois l'opération terminée, on peut vider le contenu du convertisseur 9 en le faisant passer par les panneaux 17 dans une trémie 32 disposée sous le convertisseur, et de là dans des récipients convenables quelconques.

On peut déterminer la quantité d'acide consommée et la régler en pesant la quantité contenue dans le ballon 20 au commencement et à la fin ou à un instant quelconque de la conversion.

Fig. 1.



Appareil pour la production de l'amidon soluble.

Procédé de synthèse des aldéhydes (*G. Darzens*) (B. F. 337175, 28 nov. 1903-31 mars 1904).

On condense une cétone grasse ou aromatique avec un éther disacétique halogéné en présence de

sodium, et saponifie ensuite. L'acide formé est décomposé par distillation sous pression réduite. Les aldéhydes obtenues sont très odorantes.

Fabrication d'α et de β-cyclogéraniol-odénacétone [*Cie Parisienne*] B. F. 337355, 13 févr. 1903-5 avr. 1904.

Purification du xanthate de cellulose en vue de la préparation de la viscose [*Soc. de la viscose*] add. 2445 du 25 nov. 1903-7 avr. 1904 au B. F. 334636.

Pour que le lavage du coagulum puisse s'effectuer pratiquement, il importe que la température de la masse ne dépasse pas 50° C.

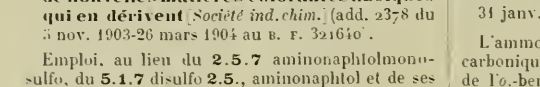
MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfoniques ou aminoalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent** [*Société ind. chim.*] (add. 2378 du 5 nov. 1903-26 mars 1904 au B. F. 321640).

Emploi, au lieu du **2.5.7** aminonaphtolmonosulfo, du **5.1.7** disulfo **2.5.**, aminonaphtol et de ses isomères.

Production de colorants polyazoïques au moyen de la 2.4.8. naphtylamine disulfonique [*Manuf. Lyonn.*] B. F. 337183, 9 févr. 1903-31 mars 1904.

Colorants du type :



Les corps de la série naphtalénique fournissent des bleus teignant directement le coton ; avec les bases benzéniques, les nuances sont violet terne, mais, par diazotation sur libre et développement au naphtol, elles deviennent bleu foncé.

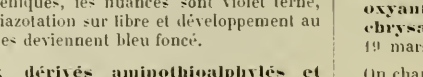
Nouveaux dérivés aminothioalphylés et nouveaux colorants azoïques sulfurés qui en dérivent [*Société pour l'ind. chim.*] B. F. 337329, 5 nov. 1903-4 avr. 1904.

Action du sulfocyanure de potassium sur le dinitrochlorbenzène ; réduction par le sulfure d'ammonium, diazotation et copulation avec les amines et phénols.

Les nuances vont du jaune au violet en passant par l'orange et le rouge.

Nouvelles matières colorantes substantives tétrazoïques [*Société ind. chim.*] B. F. 337449, 5 déc. 1903-9 avr. 1904.

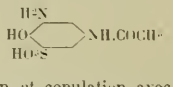
Les tétrazo dérivés des bases :



renfermant 1 mol. de **2.5** amino-naphtolsulfo **7** ou **1.7** disulfo, teignant directement le coton, et, par diazotation sur libre et développement au β-naphtol, elles forment des nuances bordeaux vives, solides au lavage.

Production d'un acide acétyldiamino phénolsulfo et d'un colorant noir bleuâtre pour laine susceptible d'être chromaté qui en dérive [*Manuf. Lyon.*] B. F. 337011, 4 févr. 1903-24 mars 1904.

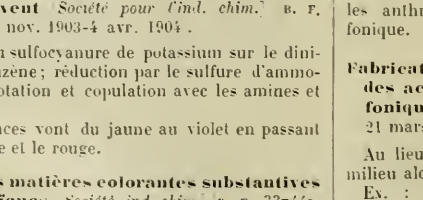
L'introduction d'un *acetylamino* dans un colorant azoïque fait virer la nuance au bleu et facilite l'unisson pour la teinture de la laine. Les couleurs dérivées de l'*o.*-aminophénol sulfonique laissant à désirer sous le rapport de l'unisson, on a introduit dans le produit initial un groupe acétylamino. Pour cela, on nitre l'*o.*-sulfo-acétyl- *p.*-aminophénol, et réduit le dérivé formé :



Par diazotation et copulation avec le β-naphtol, on a un colorant teignant la laine en bordeaux passant au noir bleu par chromatage. L'unisson serait remarquable.

INDIGO. — **Fabrication d'acide anthranilique et de ses dérivés** [*Cie Parisienne*] B. F. 336907, 31 janv. 1903-21 mars 1904.

L'ammoniaque, les amines primaires, leurs dérivés carboniques et sulfoniques agissent sur l'halogène de l'*o.*-benzoïque halogène en présence de cuivre ou d'un sel de ce métal :



ANTHRAQUINONE. — **Fabrication d'érythro-oxyanthraquinone d'anthrarufine et de chrysazine** [*Bayer*] B. F. 336867, 21 nov. 1903-19 mars 1904.

On chauffe de 4 h. à 12 h., selon le sel employé, à 190° C., en présence d'eau et d'un alcalino-terreux, les anthraquinone α-sulfonique **1.5** et **1.8** disulfonique.

Fabrication des *o.*-oxyanthraquinones et des acides *o.*-oxyanthraquinones oxysulfoniques [*Wedekind*] B. F. 336938, 25 nov. 1903-21 mars 1904.

Au lieu d'opérer en milieu alcalin, on opère en milieu alcalino-terreux.

Ex. : 100 p. *o.*-anthraquinone-sulfonate de potasse, 200 p. d'eau renfermant 20 p. de chaux ; on ajoute 30 p. salpêtre et 200 p. chlorure de calcium à 20 % et chauffe le tout 10 h., à 180-200° C.

La pression tombée, on dilue ce précipité par HCl ; il s'est formé 66 p. d'érythro-oxyanthraquinone pur.

COLORANTS SULFURÉS. — **Production de colorants sulfurés bruns** [*Société ind. chim.*] B. F. 337316, 26 oct. 1903-4 mars 1904.

Fusion, avec le soufre, du diméthyl-*m.*-aminophénol en présence d'amino-acétanilide ou de résorcine.

Préparation de matières colorantes soufrées noires [*Kalle*] (B. F. 337278, 3 déc. 1903-2 avril 1904).

On mélange 40 k. *p.*-phénylènediamine, 15 k. *o.*-nitrophénol, 25 k. sulfure de sodium, 10 k. de soufre, et chauffe 4 à 5 h. à 150° C.

La matière colorante teint en noir.

La caractéristique du nouveau procédé consistera à éviter une réduction trop rapide du corps nitré dans la masse fondue.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton** *Société Clément Marot* (B. F. 337027, 26 nov. 1903-24 mars 1904).

On teint d'abord les bobines en une couleur (noir, rouge, bleu, etc.) à la manière ordinaire, puis on décolore le pourtour de ces bobines en faisant arriver rapidement dans l'appareil où l'on opère la matière décolorante telle que le chlore, le permanganate de potasse, l'hydrosulfite de soude ou autre rongeant qui agit à son voisinage immédiat; on laisse écouler la matière décolorante en la forçant à passer au dehors de la cuve à teindre, ce que réalisent la plupart des appareils à teindre.

Lorque le pourtour des bobines est devenu blanc, on teint ces mêmes bobines, sans les sortir des appareils, en une autre couleur, toujours à la manière ordinaire.

Pour obtenir une troisième couleur, on procède de la même façon, c'est-à-dire en décolorant superficiellement le pourtour des bobines teintes avec la seconde couleur et en teignant ensuite la partie reblanchie avec la troisième couleur. On peut ainsi teindre les bobines en un nombre quelconque de couleurs différentes, quelles que soient d'ailleurs les matières colorantes dont le choix peut, comme on le comprend, varier à l'infini.

S'il s'agit d'un bleu-ciel, par exemple, on prend le bleu-diamine FF, qui est rougé facilement par les décolorants; de même pour les noirs directs, les noirs diazotés, les noirs sulfurés.

Comme agent décolorant, on peut adopter, non pas exclusivement, mais de préférence, le permanganate de potasse, qui enlève très bien et simplement, avec l'aide du bisulfite de soude, la plupart des colorants. De plus, la couche de bistre de bioxyde de manganèse formée à la surface de la bobine par la décomposition du permanganate de potasse pouvant être réglée comme épaisseur en prenant des solutions plus ou moins riches, on augmente, par l'emploi du permanganate, la sécurité des opérations. La partie blanchie pourra être teinte ensuite en un autre ton, en rouge par exemple, soit avec un colorant basique, soit avec un autre colorant sans effet sur la nuance primitive.

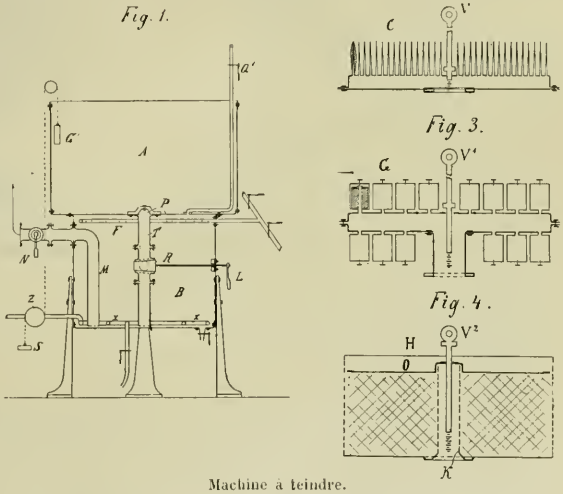
TEINTURE : MACHINES. — **Machine à teindre avec mouvement automatique du bain** *L. Moscelli* (B. I. 335949, 23 sept. 1903-20 févr. 1904).

Comme on le voit, la machine est constituée par deux chaudières A et B superposées et séparées par la cloison P qui porte au milieu un tube T plongeant jusqu'au fond de la chaudière B et par lequel le bain de teinture passe d'une chaudière à l'autre. Le tube T porte, en son milieu, un robinet à trois voies R que l'on manœuvre de l'extérieur par la clef L.

Dans la chaudière B est disposé un tube M qui, au moyen du robinet N, permet la communication du fond de la chaudière B avec les réservoirs des bains de teinture.

Les cannettes ou bobines sont placées sur des supports spéciaux perforés et vissés sur un côté ou sur les deux côtés des doubles plateaux C et G, lesquels sont fixés à la cloison P au moyen des vis VV', de sorte qu'ils restent en communication directe avec le tube T.

Coton ou laine, en bourre, en ruban, en écheveaux, laine Renaissance ou chiffons, sont mis dans



Machine à teindre.

Fig. 1, coupe; fig. 2 et 3, plateaux portant les cannettes ou bobines; fig. 4, panier recevant le coton en bourre.

le panier H, qui porte au milieu le tuyau perforé K. La vis V^2, en même temps qu'elle presse le couvercle O sur la matière à teindre, fixe le panier H sur la cloison P, de sorte que le tuyau perforé K reste en communication directe avec le tube T.

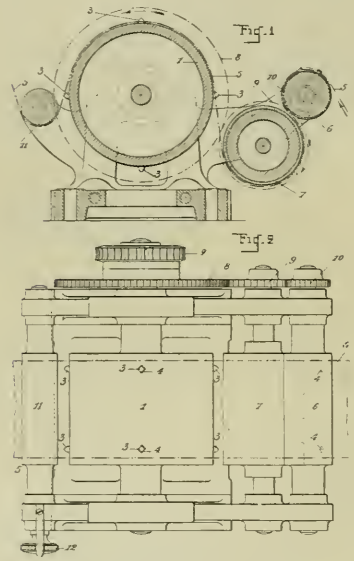
Lorsque la matière à teindre est placée dans la chaudière A, on ferme le robinet R et on ouvre ceux N et Q^1. Le bain de teinture, qui se trouve dans le réservoir supérieur, passe dans la chaudière B et la remplit. On ferme alors les deux robinets N et Q^1, et on ouvre, au moyen de la clef L, la communication de la chaudière A avec le fond de la chaudière B : puis on fait arriver, au moyen du serpentin perforé F, la vapeur directe dans la chaudière B, laquelle, agissant sur la surface du liquide, le force à monter, par le tube T, dans la chaudière supérieure A, en traversant dans son parcours la matière qui s'y trouve.

Dispositif distributeur d'un ruban de matière quelconque enroulé en bobine *L. Chambon* (B. F. 335839, 9 oct. 1903-15 févr. 1904).

Le dispositif en question comporte un cylindre entraineur 1, directement actionné par une roue 2, et muni de pointes 3 disposées à une distance égale à celle des trous de repère 4 percés dans le ruban 5.

Avant d'arriver sur le cylindre 1, le ruban 5 s'enroule successivement sur deux cylindres 6 et 7, dont la vitesse est légèrement supérieure à celle du cylindre 1 qui les commande directement, au moyen des engrenages 8, 9 et 10.

Un quatrième cylindre 11, formant embarreur, est disposé de manière à obtenir un grand enroulement



Dispositif distributeur d'un ruban.
Fig. 1, élévation-coupe; fig. 2, plan.

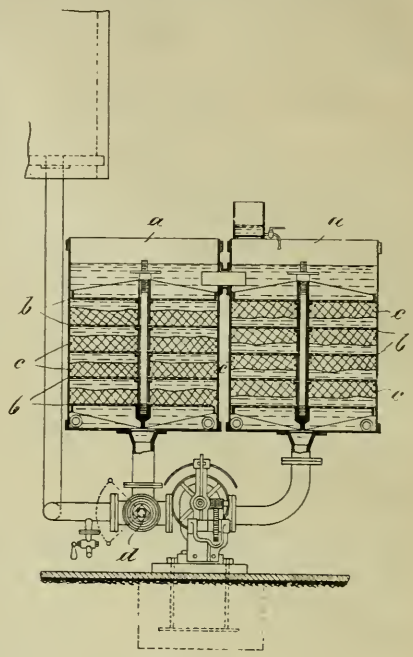
sur le cylindre 1, de façon que deux des pointes 3 soient toujours en prise avec le ruban 5.

Ce cylindre 11 est en outre excentré pour permettre, en manœuvrant la poignée 12, de régler en marche la position du ruban 5 pour la mettre en rapport avec les appareils qui effectuent le travail complémentaire.

Le ruban sera donc distribué par le cylindre 1 d'une manière parfaitement régulière, et, le cylindre embarreur 11 permettant en outre de régler d'une manière précise la position de ce ruban par rapport aux appareils effectuant le travail complémentaire auquel il doit être soumis, il en résulte que le dispositif précédent effectue une distribution parfaitement exacte.

Appareil de teinture (*Société Colell et Beutner* B. F. 336215, 22 oct. 1903-2 mars 1904).

Le dessin ci-annexé représente une cuve du présent système; elle se compose d'un ou plusieurs récipients *a*, divisés en plusieurs compartiments distincts par des plateaux perforés *b*. Les matières à teindre *c* sont placées entre ces derniers, après quoi le bain de teinture est envoyé, par un dispositif *d*, à changement de marche, alternativement dans un sens, puis dans l'autre, à travers les plateaux perforés et les matières disposées entre eux.



Appareil de teinture.

De cette façon, ces dernières viennent s'appliquer exactement, tour à tour, sur l'un et l'autre des plateaux perforés entre lesquels elles se trouvent, de façon à donner lieu à la formation, entre l'un de ces plateaux perforés et les matières, d'un espace libre dans lequel le bain peut se répandre et se mélanger à nouveau. En même temps, et grâce aux changements que subissent les matières dans leur position, elles se trouvent bien desserrées, et cela permet de les traiter d'une façon très efficace.

Appareil à teindre les textiles (*A. Hennebert et E. Lepers* B. F. 335830, 8 oct. 1903-15 févr. 1904).

Cet appareil se compose de deux cuves rectangulaires semblables 3, 4, hermétiquement fermées par des couvercles autoclaves verticaux 5, dont le serrage à joint parfaitement étanche s'effectue au moyen de boulons et écrous 6.

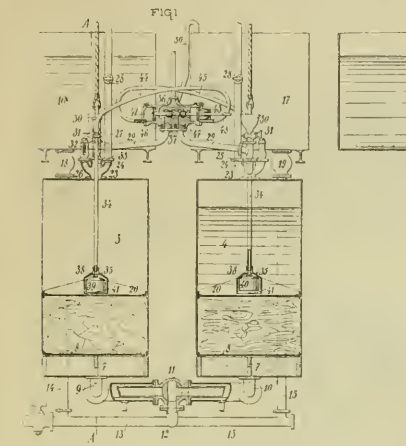
Le fond horizontal de chaque cuve est garni d'un support 7 pour soutenir les tôles perforées inférieures encadrées 8 et ménager au-dessous de celles-ci un certain espace vide.

La matière textile à teindre est introduite dans les cuves 3, 4, et celles-ci sont hermétiquement refermées; on ouvre les vannes 18 ou 19 et l'on

tourne le robinet 11 de façon à ce que le bain puisse pénétrer simultanément dans les cuves 3 et 4. Dès que tout le bain des bacs 16 ou 17 a passé dans les autoclaves 3 et 4, on tourne le robinet 11 de façon à interrompre la communication avec 16 ou 17, tout en assurant la circulation du liquide entre 3 et 4; on ouvre le robinet placé sur la conduite d'air comprimé.

Aussitôt que l'air arrive dans la cuve 3 par exemple, il force le liquide à passer dans l'autoclave 4. Sous la pression de l'air, le bain descend dans la cuve 3 et atteint le dessous de la cloche 35; le flotteur correspondant 39 s'abaisse aussitôt, ouvrant la soupape 38, qui livre passage à l'air comprimé, lequel se rend alors dans les tuyaux 34 et 44, pour agir sur le piston 43 de droite pour faire déplacer le tiroir de droite à gauche, et par suite inverser la direction de l'air, dont l'admission se trouve coupée pour la cuve 3 et ouverte au contraire pour la cuve 4.

Pendant tout le temps que s'effectue l'action de l'air comprimé dans la cuve 4, le bain n'étant plus soumis à aucune pression provenant de la cuve 3, se rend dans cette dernière et y séjourne jusqu'au moment où, le niveau ayant suffisamment baissé dans la cuve 4, le distributeur fait admettre la pression à nouveau dans la cuve 3 par la fonction résultant de la descente du flotteur 40, qui ouvre alors la soupape 38. Ce niveau est déterminé suivant la quantité du bain admis dans les cuves par la position réglée en hauteur des cloches 35 au début de l'opération.



Appareil à teindre les textiles.

Fig. 1, coupe verticale d'ensemble; fig. 2. coupe AB.

IMPRESSION : PROCÉDÉS. — **Nouveau procédé de rongeage** [*Bayer*] B. F. 337574, 10 déc. 1903-13 avr. 1904).

La marchandise teinte est passée avant rongeage dans un bain d'un sel de chrome; on ajoute ce sel à la pâte rongeante.

Foularder un tissu de coton teint comme d'usage à 8 % d'indigo katiguène RL. extra, dans une solution à 1 % d'alun de chrome et sécher.

Mélanger alors :

150 gr. d'amidon blanc.
500 — d'adragante 65 : 1000.
350 — d'eau.

Et faire bouillir.

I. { 75 gr. kaolin.
{ 75 — eau.
150 — acide tartrique.
150 — *épaississant* K.

II. 177 — épaississant K.
56 — *ferrocyanure* de soude.

III. 100 — épaississant K.
50 — eau.
200 — chlorate de sodium.

Mélanger alors ces trois parties, imprimer la pâte résultante sur le tissu, vaporiser après l'impression pendant un quart d'heure sans pression, laver, savonner et sécher. On obtient ainsi des enlevages blancs purs sur fond bleu.

Si l'on veut exécuter le rongeage de l'autre manière ci-dessus citée, on supprime dans l'exemple précédent le foulardage dans une solution de l'alun de chrome, et l'on ajoute à la pâte III par exemple 10 gr. d'alun de chrome pulvérisé.

IMPRESSION : MACHINES. — **Nouvelle disposition dans les machines à imprimer les étoffes** [*D. Mills*] B. F. 336061, 15 oct. 1903-26 févr. 1904).

Les deux cylindres presseurs des machines à imprimer double face ont généralement le même diamètre; l'auteur préfère leur donner un diamètre différent, l'un des presseurs ayant toujours plus de rouleaux imprimeurs que l'autre. L'avantage serait, quand la machine sert comme machine simple à plusieurs rouleaux, d'éviter l'encombrement et les désavantages de deux grands presseurs !?

Appareil destiné à faciliter l'application de couleurs ou de liquides sur des surfaces telles que le papier, la porcelaine, les tissus, les bois, etc. [*C.-L. Burdick*] (add. 2077 du 13 mai-26 déc. 1903 au B. F. 314032).

Cette addition comprend :

Une construction perfectionnée de tablier pour porter les cartes ou autres articles à colorer ou à traiter avec des liquides;

Des dispositifs perfectionnés pour maintenir et relâcher lesdites cartes ou autres articles;

Des dispositifs perfectionnés pour élever, abaisser et régler le patron;

Des perfectionnements relatifs aux dispositifs pour projeter la couleur ou le liquide;

Un dispositif de séchage perfectionné et un dispositif injecteur et de séchage automatique;

Un mécanisme moteur perfectionné;

Un dispositif perfectionné d'alimentation des cartes ou autres articles sur lesquels la couleur doit être appliquée.

APPRÊTS. — **Produit et machine pour imperméabiliser les étoffes et tissus, fils, cordes, ficelles** *V.-B. Wright, W.-K. Poulsom, W.-M. Mackintosh* (B. r. 336889, 23 nov. 1903-19 mars 1904).

Les produits à employer sont :

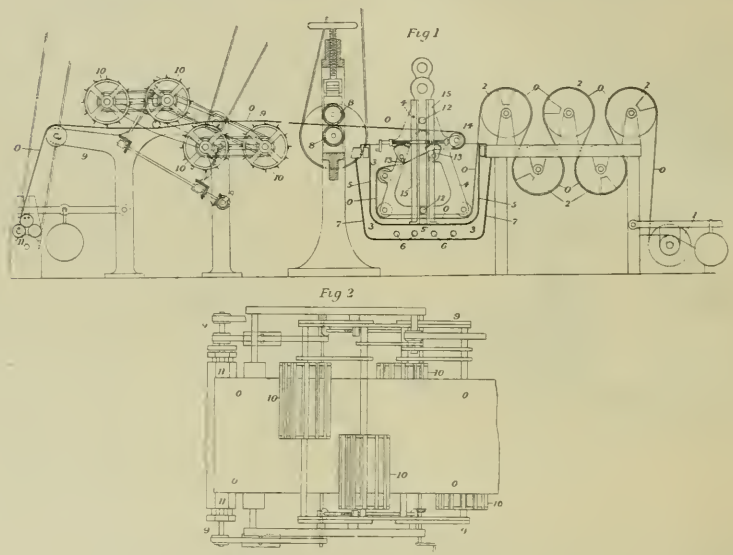
Cire de paraffine	60 %
Gutta-percha	20 —
Huile de résine raffinée	10 —
Cire de carnauba	10 —

On dissout la gutta-percha dans la paraffine en chauffant à 200° C., et à cette température on ajoute les autres ingrédients.

Pour avoir un tissu noir, on ajoute une certaine quantité de poix.

La matière ou étoffe à imperméabiliser O se déroule du tambour d'emmagasinage *1* et passe sur les rouleaux sécheurs *2*, chauffés intérieurement; l'étoffe O passe ensuite sur les rouleaux *3*, montés sur un cadre *4* installé dans une cuve en métal *5*, laquelle contient sous forme de bain le produit fondu, employé à l'imperméabilisation; la cuve *5* est chauffée par les brûleurs à gaz *6*, placés au-dessous dans une boîte extérieure *7*.

On peut, suivant les besoins, lever ou baisser le cadre *4* à l'intérieur de la cuve *5*; il est guidé dans son mouvement par les boulons *12*, qui glissent



Machine à imperméabiliser les tissus.

entre les montants de guidage *15*, fixés au fond de la cuve.

Quittant le dernier rouleau *3*, l'étoffe est par les racloirs *13* débarrassée du liquide en excès qui y adhère à sa sortie du bain contenu dans la cuve *5*. Elle est ensuite conduite sur un rouleau *14*, et, après avoir traversé finalement les rouleaux de pression ajustables *8*, mis en mouvement par une force motrice quelconque et chauffés intérieurement, l'étoffe est parfaitement sèche, et on peut la mettre en magasin ou achever de suite le traitement nécessaire pour obtenir définitivement un article prêt à être livré au commerce.

Dans le dernier cas, l'étoffe venant des rouleaux de pression *8* est envoyée à travers la machine *9*, qui n'est du reste qu'une machine à repasser et à lustrer de construction connue quelconque; *10* sont les lustreuses rotatives qui travaillent les deux faces de l'étoffe. Cette dernière complètement terminée est en dernier lieu enroulée par un mécanisme enrouleur approprié quelconque *11*.

Lessive de décoction pour préparer de la cellulose et pour traiter des fibres difficiles à blanchir (A. *Braun jr.* (B. r. 336594, 21 janv. 1903-12 mars 1904).

On commence par préparer, comme d'habitude, une solution aqueuse d'acide sulfureux; suivant l'emploi auquel on destine cette solution, sa teneur en acide sulfureux varie de 1.5 à 3 0 0; on y introduit de l'ammoniaque, jusqu'à neutralisation complète, mais on peut aussi procéder inversement en introduisant de l'acide sulfureux dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

Les matières à traiter (les plantes servant de matières premières ou bien les matières filamenteuses difficiles à blanchir), placées dans des chaudières fermées, chauffées indirectement, sont soumises à l'action de la lessive, et cela, suivant la nature de la matière dans chaque cas, sous une pression de 4 à 10 atmosphères et en prolongeant la cuisson de 10 à 24 heures.

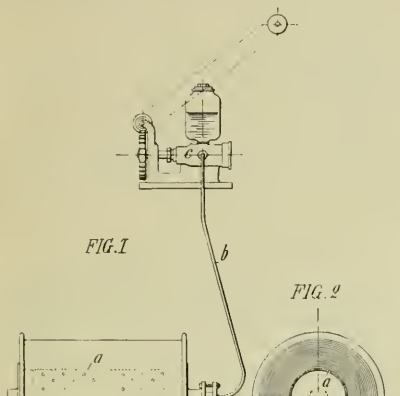
La cellulose préparée à l'aide de cette lessive est

d'une couleur très claire et se blanchit très facilement; les fibres difficiles à blanchir et fortement colorées, celles de la jute, par exemple, sont après la cuisson déjà très claires et faciles à blanchir ensuite, fournissant ainsi une matière possédant par excellence toutes les qualités requises dans la fabrication du papier.

L'ammoniaque employée à la préparation de la lessive peut être récupérée pour ainsi dire complètement.

Application de l'apprêt sur les étoffes (*X. Béranger*) (B. F. 336482, 7 nov. 1903-10 mars 1904).

Le tissu est enroulé sur un cylindre perforé *a*, dans lequel on fait arriver de la vapeur. Sur le



Appareil pour apprêter les étoffes.
Fig. 1, vue d'ensemble; fig. 2, coupe du cylindre perforé.

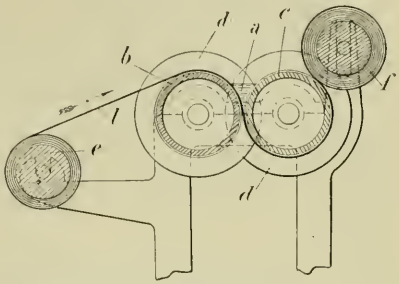
parcours de la vapeur, on intercale un appareil *c* dans lequel se trouve l'apprêt employé. Celui-ci se trouve entraîné par la vapeur et distribué dans le tissu.

Mouilleur pour apprêts (*M. Ratignier*) (B. F. 337265, 4 déc. 1903-2 av. 1904).

La colle *a*, au degré de fluidité convenable, est amenée entre deux cylindres creux *b*, *c*, serrés l'un contre l'autre et à peu près au même niveau; leurs extrémités sont munies de joues *d* fixes ou tournantes, s'appuyant sur les cylindres avec une pression élastique, de manière à fermer le passage à la colle, qui se trouve ainsi dans une espèce d'auge étanche.

Les cylindres *bc* sont chauffés par tout moyen approprié, mais préférablement par un courant d'eau chaude maintenue à une température constante; cette circulation peut avoir lieu au moyen d'une pompe, mais mieux encore en utilisant le principe du thermomètre, c'est-à-dire en disposant à un niveau plus bas que les cylindres un réservoir chauffé régulièrement par un moyen connu et communiquant avec les cylindres par sa partie inférieure et sa partie supérieure.

Les cylindres *bc* sont, comme les mouilleurs actuels, enveloppés de toile ou autre matière propre à transporter la colle. Le tissu venant d'un rouleau *e* contourne d'abord l'un des cylindres *b* sur



Mouilleur pour apprêt.

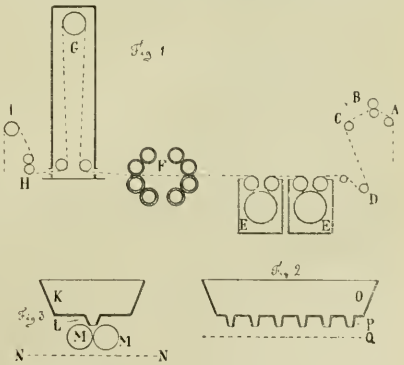
une certaine étendue, puis passe entre les deux cylindres en traversant la colle, et contourne le deuxième cylindre *c* jusqu'au rouleau enrouleur *f*, ou jusqu'au sécheur, si l'apprêt doit être séché immédiatement.

Métier continu pour l'apprêt du tulle et tissus analogues (*Société Bouffier et Pravaz fils*) (B. F. 337483, 23 nov. 1903-11 av. 1904).

Ce métier est destiné à remplacer l'encollage au moyen de tresses à main.

La machine comprend tout d'abord un dispositif d'enroulage et de déroulage du tissu ABC . . . III à commande mécanique ou électrique composé de telle manière que la pièce de tulle présentée au métier sous forme de « boudin » en A quitte ledit métier en I définitivement apprêtée.

A cet effet, l'appareil est pourvu d'un ensemble de mécanismes connus permettant d'assurer l'entraînement continu du tissu à apprêter, tout en lui



Métier continu pour l'apprêt des tissus.

imprimant simultanément la tension nécessaire soit dans le sens longitudinal, soit dans le sens transversal.

A la suite des organes non représentés par le dessin et formant le cadre sur lequel est tendue la pièce de tulle, on place une ou plusieurs cuves

telles que EE remplies de la solution voulue pour l'apprêtage et dans laquelle le tissu vient baigner en entraînant une quantité d'apprêt variant avec la durée de son immersion ainsi qu'avec le degré de concentration de la solution employée.

A la suite desdites cuves, ou en les intercalant entre celles-ci, on installe des brosses F, cylindriques ou de forme quelconque, animées d'un mouvement rotatoire ou alternatif ou de plusieurs mouvements combinés assurant une répartition uniforme de l'apprêt sur le tissu et en enlevant tout excès qui aurait pu être entraîné.

Le métier est complété par une chambre G pourvue d'organes de dessiccation tels que radiateurs électriques ou à vapeur créant un courant d'air chaud qui enlève au tissu la presque totalité de son humidité.

Comme variante de « gommeur », on peut employer une cuve O, dont la partie inférieure est munie de trous P régulièrement espacés par lesquels l'apprêt s'écoule sur le tissu Q.

Dans la figure 3, on a représenté une cuve d'apprêt K dont le fond se termine par un ou plusieurs orifices L, d'où la solution s'écoule entre deux cylindres mobiles M assurant une répartition régulière de l'apprêt sur la pièce N placée en dessous.

Procédé pour empêcher le dégorgement de matières colorantes dans les tissus teints et imprimés (*Cie Parisienne*) (B. F. 336113, 5 janv. 1903-29 fév. 1904).

L'addition d'une certaine quantité d'hydrosulfite au bain de rinçage a pour effet d'empêcher, ou tout au moins de diminuer fortement le dégorgeage pendant le savonnage ou le dégraissage des tissus teints.

Dégraissage :

3000 lit. d'eau ;
1 k. 250 soude Solway ;
1 k. 250 ammoniaque ;
1 k. savon dur ;
2 lit. hydrosulfite M. L. B. 20° B.

Foulonnage : Par 50 lit. de liquide, mettre :

1 k. savon dur ;
0 lit. 500 hydrosulfite.

Savonnage : Par 100 lit. d'eau :

2 k. savon de Marseille ;
1 lit. hydrosulfite.

On savonne 1 ½ d'heure à 45° C.

PAPIER. — **Fabrication de papier se teignant plus facilement et dont la couleur est plus résistante** (*Dreher*) (B. F. 328854, 27 janv.-21 juill. 1903).

Les colorants basiques mordancés aux sels de titane donnent au papier coloré une grande résistance à l'air et à la lumière.

Ex. : Avec du tannin et avec des sels de titane, on obtient directement du papier jaune bon teint, sans aucune autre addition de colorant ; pour lier et rendre la combinaison jaune de titane et de tannin absolument résistante à l'eau, on a simplement besoin d'ajouter de la résine, ou de la caséine, de l'albumine, de la gélatine ou d'autres substances semblables.

Les papiers sont préparés de la manière usuelle. On traite, par exemple, 100 parties de pâte de papier dans le moulin à cylindre avec 6 parties de résine, saponifie avec une dissolution de 1,5 parties de soude calcinée, en ajoutant à cette dissolution, par litre, 30 grammes de pâte noire d'alizarine, et ensuite on ajoute une dissolution saturée, diluée à l'eau, d'acide titanique dans de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que toute la résine soit précipitée ou que le liquide ait une faible réaction acide envers le papier au tournesol. On obtient ainsi un papier entièrement noir, dont la teinte résiste aux alcalis, aux acides à l'air et à la lumière et qui est particulièrement utilisable pour des chambres noires et pour l'emballage d'objets à protéger contre la lumière et contre la rouille, tels que des aiguilles, etc.

Procédé pour produire des effets multicolorés sur papier peint (*Cie Parisienne*) (B. F. 337113, 6 février 1903-30 mars 1904).

On applique sur le papier coloré presque sec des solutions aqueuses de substances oxydantes ou réductrices, qui décolorent partiellement ou complètement les colorants employés (sulfites, bisulfites, hydrosulfites, chlorates, hypochlorites, etc.).

Si la teinture a eu lieu avec deux ou plusieurs colorants se comportant différemment avec le rongeant, on aura des effets sur fond coloré.

BIBLIOGRAPHIE

TRAITÉ DES APPRÊTS et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par M. Joseph DEPIERRE, *3e édition.* — 1 volume de 642 pages 165 × 240, avec 281 figures et 112 échantillons dans le texte, 20 planches hors texte et 20 échantillons sur papier. Prix : 36 fr. (1).

La nouvelle édition et la troisième de l'ouvrage de M. Depierre sur les apprêts sera bien accueillie des intéressés.

Si les apprêts constituent une des plus importantes branches de l'industrie textile, c'est aussi celle qui est la plus mal étudiée, et où l'empirisme règne en maître. Et encore les renseignements, même empiriques, étaient rares : il a fallu le travail consciencieux de M. Depierre pour les réunir en un volume qui doit figurer dans toutes les bibliothèques techniques.

Le chapitre I donne la définition des apprêts, les divers genres et leurs classifications ; le chapitre II est consacré aux substances utilisées dans les apprêts ; le chapitre III traite du mercerisage, et le IVe, le plus important, des machines et appareils. Les opérations du chlorage et bleutage sont réunis dans le chapitre V ; le chapitre VI est formé des divers procédés d'apprêts avec de nombreux échantillons ; dans le chapitre VII, l'auteur s'occupe du trésalage et des moyens d'y remédier.

Enfin un chapitre sur l'analyse des apprêts termine l'ouvrage.

Les deux éditions premières qui se sont épuisées rapidement indiquent l'accueil réservé à celle que nous recommandons à nos lecteurs.

L. L.

(1) Envoi franco contre mandat-poste adressé au bureau de la *Revue*.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 90. — Tome VIII — 1er juin 1904

NOUVEAU SYSTÈME DE BLANCHIMENT CONTINU ET AU LARGE DES TISSUS DE COTON

Par M. MUNTADAS Y ROVIRA.

Dans le numéro du 1er septembre 1903 de la *Revue générale de Matières colorantes*, mon nouveau système de blanchiment au large et en continu a été étudié au point de vue scientifique.

Toutes les questions se rapportant à mon appareil à débouillir y sont très bien exposées, en ce qui concerne l'obtention d'une grande pression en disposant plusieurs fermetures hydrauliques, qui partagent l'appareil en plusieurs compartiments formant chambres, dans lesquelles les tissus subissent l'action toujours croissante et méthodique de la lessive, de la vapeur et de l'eau de lavage.

Je voudrais maintenant examiner la valeur et la puissance industrielle de mes appareils, tant en ce qui concerne le lessivage (1er appareil) qu'en ce qui concerne le chlorage et l'acidage (2e appareil); les deux ensemble complètent mon nouveau système.

Que le lessivage obtenu avec mon appareil soit théoriquement parfait, ceci a déjà été démontré dans l'article ci-dessus mentionné. Il faut à présent démontrer que mon appareil, avec un grand débit de tissu lessivé par heure, peut donner un lessivage de durée suffisante pour obtenir un dégraissage complet.

Avec la disposition au large on sait que la durée du lessivage est très réduite, et on ne doit plus compter sur les 6 heures ou même 10 heures que l'on met à lessiver en cuve. Toutefois il ne faut pas tomber dans l'extrême opposé et attribuer au blanchiment au large, même sous la pression la plus haute, une efficacité aussi grande pour, qu'en quelques minutes, on puisse obtenir un tissu complètement dégraissé.

De plus, il ne convient pas de considérer seulement l'effet d'une très haute pression, parce que ce n'est pas la pression en elle-même, mais la température correspondante à cette pression, qui exerce son influence dans le lessivage.

Enfin, l'augmentation de la température est loin d'être proportionnelle à l'augmentation de la pression comme l'indiquent les chiffres suivants :

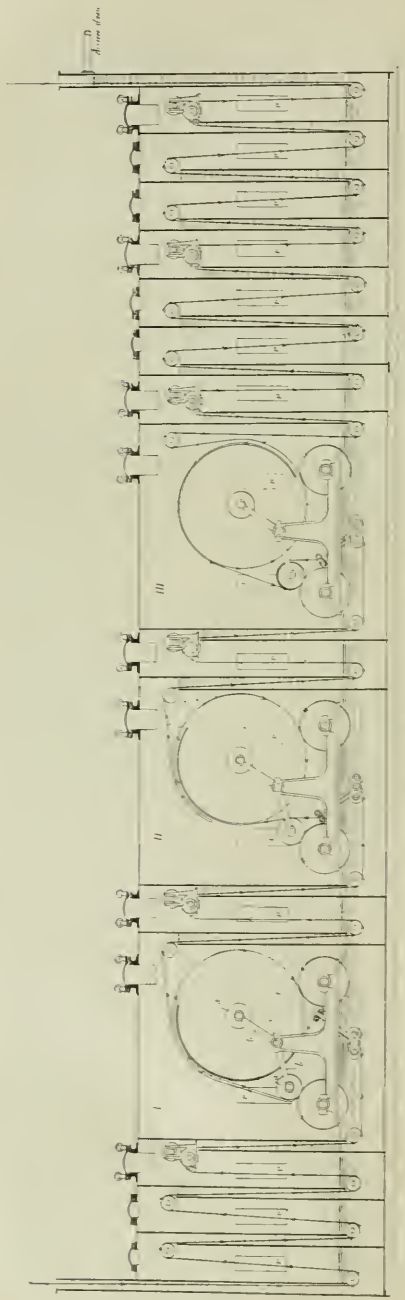
A la pression atmosphérique,			la température est de	100°;
—	de 1 atmosphère,	—	—	120°;
—	de 1,5	—	—	127°,5;
—	de 2	—	—	133°;
—	de 3	—	—	144°.

L'augmentation de la température sur la durée du bouillage ne dépasse donc pas la proportion de 100 à 120°, et la température de 120° est largement suffisante pour déterminer d'une façon très complète toutes les réactions de la soude sur les impuretés de la fibre, même sur celles qui sont plus difficilles à saponifier; or cette température de 120° C. est facilement dépassée dans mon appareil.

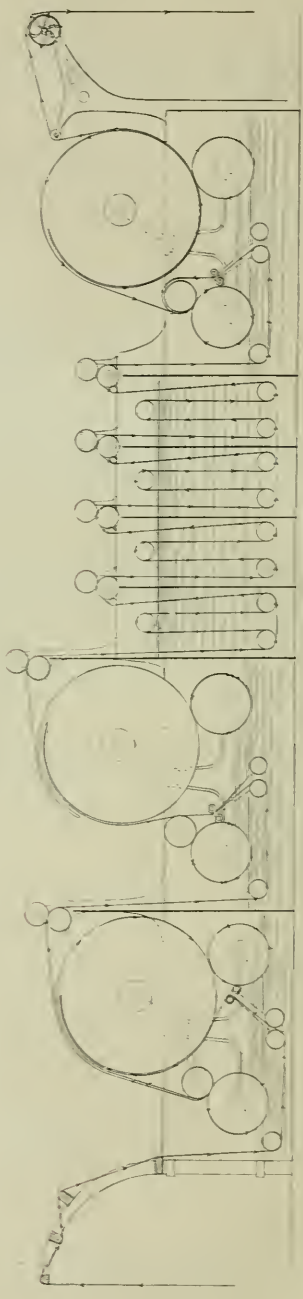
En prenant pour base les renseignements pratiques connus sur les appareils à lessiver déjà existants avant le mien, c'est-à-dire les appareils de Rigamonti et Tagliani de Milan (voir *R. G. M. C.*, 1903, t. 7, n° 77, p. 129), et de Jackson de Bolton (Angleterre), on peut affirmer incontestablement que les tissus lessivés dans ces appareils, avec un séjour de deux heures à deux heures et demie, sont parfaitement dégraissés et peuvent être comparés aux tissus débouillis avec les meilleures cuves sous pression actuellement en usage, même après 10 ou 12 heures de débouillissage et avec plusieurs lessives.

Le résultat obtenu au point de vue de la qualité est absolument parfait.

Mais malgré la faible durée de lessivage nécessitée par les appareils cités ci-dessus, la production est très petite. Avec l'appareil de Jackson et malgré une main-d'œuvre importante, on n'arrive à produire que 200 pièces de 10 k. par jour; avec l'appareil de Rigamonti et Tagliani, on produit beaucoup moins encore.



Appareil à lessiver et à laver au large et à la continue.



Machine à chlorer et à acider au large et à la continue.

Bien que le résultat obtenu avec un lessivage de 2 heures ne laisse rien à désirer, j'ai adopté pour mon appareil une durée moyenne de 3 heures, dans le but d'obtenir un résultat plus parfait, s'il est possible, ou tout au moins pour avoir une durée limite d'efficacité complète pour les tissus lourds.

J'ai adopté comme débit moyen de ma machine 6 000 m. à l'heure, ce qui correspond à 100 m. à la minute, marche normale dans les machines à laver au large ; cette vitesse pourrait être dépassée sans inconvénient.

Avec 3 heures de séjour dans l'intérieur de la machine, et un débit de 6 000 m. à l'heure, la capacité moyenne de l'appareil est de 18 000 m., soit en poids 1 800 k. (10 k. par pièce de 100 m.), quantité vraiment énorme pour un tissu qui doit pouvoir marcher toujours dans le même sens.

Aucune des dispositions connue jusqu'à ce jour ne permet d'arriver à emmagasiner une aussi grande quantité de tissu sans donner à l'appareil sous pression des proportions gigantesques en rendant la construction impossible.

En prenant comme exemple l'appareil Welter, il serait nécessaire de lui donner 40 m. de longueur pour arriver à cette capacité, et encore en faisant passer quatre tissu à la fois.

La seule disposition qu'on puisse adopter pour emmagasiner une aussi grande quantité de tissu est de l'enrouler ; mais tous les enroulages connus jusqu'ici ne donnent qu'une marche alternative du tissu, c'est-à-dire premièrement dans un sens et après, dans le sens contraire, comme cela se passe dans l'appareil de Jackson ; mais cette disposition ne peut pas être appliquée à un appareil continu.

J'ai imaginé une nouvelle disposition d'enroulement des tissus en pli double par la combinaison de deux rouleaux permettant d'obtenir un mouvement toujours dans le même sens.

Cette nouvelle disposition, avec les deux seules solutions que comporte le problème (c'est-à-dire celle de la tangente intérieure aux deux circonférences des rouleaux, et l'autre de la tangente extérieure), avec les différents moyens mécaniques permettant de les obtenir, ont fait l'objet de plusieurs brevets.

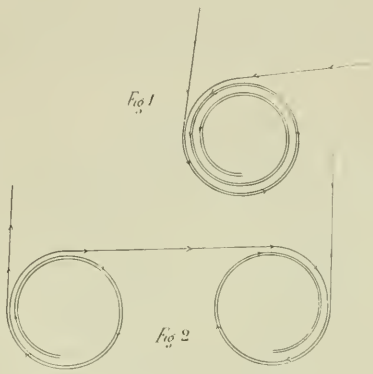
La première solution exige l'adoption d'un mouvement de revolver ; mais, dans la seconde, on supprime ce mouvement et on prend la disposition du jigger automatique qui est dessiné dans mon appareil représenté ici.

Les rouleaux enrouleurs AA' recevant le tissu et munis de picots sont montés sur les leviers BB' articulés en C ; ils viennent reposer alternativement sur les rouleaux entraîneurs DD' actionnés par un mouvement de rotation uniforme : ce mouvement est transmis, par contact, aux rouleaux enrouleurs, qui s'enroulent ou se déroulent toujours à la même vitesse du tissu.

Grâce à cette disposition, dès l'instant qu'un rouleau est complètement déroulé, automatiquement, on change le sens de la rotation des tambours entraîneurs, et le tissu continue à marcher toujours dans le même sens (*compartiments I, II et III*).

Avec des rouleaux d'un diamètre de 1 m. 40, on peut obtenir un enroulement de 600 k. sur chaque rouleau.

De cette façon, le tissu subira, pendant une heure, l'action de la première lessive ; pendant une autre heure, celle de la seconde lessive,



Dispositif d'enroulement du tissu.

plus propre que la précédente, et, pendant la troisième heure, il aura l'action de la lessive complètement propre, avec élimination des produits de saponification formés pendant le passage d'une lessive à l'autre, grâce à des arrosages et exprimages énergiques.

Les mécanismes, dans l'intérieur de la machine, sont les plus simples possibles : on a cherché à supprimer toutes les chances d'accident, et la longueur du tissu tendu à l'intérieur de l'appareil ne dépasse pas 50 m. Il faut tenir compte que le tissu, une fois enroulé, ne peut donner lieu à aucun accident.

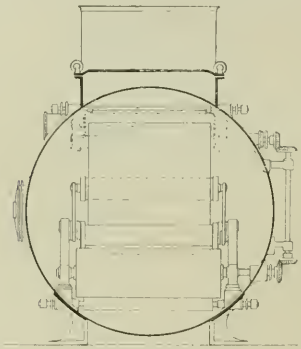
Les chances de perturbation ont donc été réduites au minimum ; d'autre part, l'intérieur de l'appareil est visible grâce à des verres et des lampes électriques à incandescence.

Malgré toutes ces précautions, dans le cas où il se produirait un accident, par une disposition spéciale, aussi brevetée, mais qui n'est pas ici dessinée, on vide en deux minutes tout l'appareil ; on ouvre un trou d'homme permettant de voir à l'intérieur de l'appareil et de suivre la marche du tissu de la chambre dans laquelle s'est produit l'accident, et, grâce à un fort courant d'air froid, on peut y pénétrer immédiatement et remettre les choses en place. Une fois le trou d'homme refermé, en 3 minutes on remplit l'appareil avec le liquide, qui a peu perdu de la *température correspondante à la pression*, c'est-à-dire qu'une fois l'appareil rempli il remonte rapidement à la pression de régime 1,5 atmosphère. Aucun accident ne peut donner

lieu à un arrêt de plus de 15 à 20 minutes.

L'appareil ne doit pas être vidé chaque jour, même si on ne travaille pas pendant la nuit. Le chargement de l'appareil se fait en une demi-heure seulement, puisqu'on forme à la fois les trois rouleaux de tissu au moyen des trous d'homme que possède la machine.

Après le lessivage et le lavage subséquent du tissu, celui-ci est fortement exprimé au sortir de l'appareil n° 1, avant d'entrer dans l'appareil n° 2, où il est chloré au large et en continu pendant deux heures avec deux bains de chlore de force différente et avec deux passages dans



Coupe de l'appareil.

chaque chlore, après quoi il est bien lavé et exprimé pour être acidé pendant une ou deux heures aussi au large et dans des conditions tout à fait semblables à celles du chlorage.

Cette machine ou appareil n° 2, construite d'après les mêmes idées que l'appareil à lessiver, peut être surveillée par un seul ouvrier, et on lui adapte une disposition automatique pour maintenir les bains de chlore et d'acide toujours au même degré pendant le passage des tissus.

La machine à laver au large pour le lavage final peut être aussi accouplée à ces deux machines, et la surveillance d'un ouvrier sera suffisante.

En somme, trois ouvriers pour la production de 600 à 700 pièces en 10 heures, ou le double, soit 1 200 à 1 400 pièces, en travaillant jour et nuit, comme on le fait d'habitude dans presque tous les blanchiments.

L'économie des produits chimiques sur les appareils existants est d'environ 50 %, et celle de la vapeur atteint 80 %. La force motrice nécessaire est d'environ 14 chevaux pour faire marcher toute l'installation (6 pour la machine à lessiver, 4 pour la machine à chlorer et acider et 4 pour la machine à laver au large); tandis que, pour une installation de blanchiment d'après les anciens systèmes, on a besoin d'une force d'au moins de 60 chevaux pour produire 14 000 k. par jour.

Il y a encore lieu de tenir compte des différences d'amortissement et d'intérêt sur le capital, celui nécessité par l'achat de mon appareil étant trois fois moindre que celui d'une installation ordinaire permettant de blanchir 14 000 k. de tissu par jour.

En résumé, je crois avoir résolu pratiquement et économiquement le problème du blanchiment continu des tissus au large, depuis si longtemps à l'étude et dont la solution est désirée par tous les intéressés.

SUR L'ANALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE COMMERCIALE

Par M. P. SISLEY.

En septembre 1901, j'ai publié dans la *Revue* (1) une méthode d'analyse de l'eau oxygénée donnant un procédé simple et exact pour rechercher et doser l'acide oxalique dans ce produit.

Cette méthode consiste à neutraliser l'eau oxygénée par l'ammoniaque, à ajouter un excès d'acide acétique puis du chlorure de calcium; dans ces conditions, il ne se forme pas de bioxyde ou de phosphate de calcium, et, lorsque l'eau oxygénée renferme de l'acide oxalique, il se forme un précipité cristallin complet d'oxalate de calcium.

Pour doser l'acide oxalique, on peut recueillir le précipité sur filtre, le laver, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué, puis titrer par le permanganate en suivant la méthode de Fleischer.

Cette méthode de recherche, qui ne pouvait donner prise à aucune critique au moment de sa publication, devient à l'heure actuelle incertaine, par suite de l'apparition sur le marché d'eau oxygénée renfermant des fluorures. Tel est le cas de l'eau oxygénée préparée par le procédé Hulin à partir du peroxyde de sodium.

En effet l'eau oxygénée renfermant des fluorures donne, en suivant la méthode ci-dessus décrite, un précipité cristallin plus ou moins complet de fluorure de calcium; en sorte que, si l'on n'est pas prévenu, on peut confondre ce précipité avec de l'oxalate de calcium et conclure à tort à la présence d'acide oxalique.

Il suffira, pour éviter cette cause d'erreur, de recueillir le précipité sur filtre, de le laver et de rechercher si on a affaire à de l'oxalate ou à du fluorure de calcium. La distinction est très facile à faire, car, par calcination, l'oxalate donne du carbonate de calcium entièrement soluble dans l'acide acétique dilué avec dégagement d'acide carbonique, tandis que par calcination le fluorure ne change pas de composition et est insoluble dans ce réactif; d'autre part, traité par l'acide sulfu-

(1) *Revue générale des Matières colorantes*, t. 5 (1901) p. 209.

rique concentré, il dégage des vapeurs caractéristiques d'acide fluorhydrique attaquant le verre.

Dans le cas problématique où l'eau oxygénée renfermerait simultanément des fluorures et de l'acide oxalique, la recherche et même le dosage de ce dernier serait très facile; il suffirait de recueillir le précipité d'oxalate et de fluorure de calcium, de le laver, de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué et de titrer l'acide oxalique par le permanganate; l'acide fluorhydrique ne gêne en rien le dosage.

Enfin, comme contrôle, en opérant le dosage de l'eau oxygénée par les deux méthodes que j'ai indiquées : la méthode au permanganate et la méthode à l'iode, on peut facilement conclure à la présence ou à l'absence d'acide oxalique ou de composés pouvant exercer une action réductrice sur le permanganate et par suite fausser le résultat de ce titrage.

TRAITEMENT DES MALADIES A TRYPANOSOMES PAR LES COULEURS D'ANILINE (1)

Par M. NICOLLE.

Dans une étude d'ensemble sur les *Colorations vitales*, nous avons signalé aux lecteurs de cette *Revue* l'action bactéricide et l'action antitoxique de certaines couleurs d'aniline. Nous rappelions également comment divers savants, s'inspirant des idées de M. Ehrlich, avaient été amenés à employer le bleu de méthylène dans le traitement du paludisme. Les trypanosomes, que MM. Ehrlich et Shiga se sont proposé de combattre *in vivo*, à l'aide des matières colorantes, appartiennent, ainsi que l'agent du paludisme (découvert par M. Laveran), au groupe des Protozoaires, ou animaux inférieurs. Ce sont de petits organismes, pisciformes et mobiles, de la classe des Flagellés. Leur mobilité est due à l'existence d'un fouet ou flagelle, ordinairement unique, d'abord confondu avec le bord de la membrane ondulante, puis devenant libre au niveau de la partie antérieure du corps de l'animal (voir le schéma ci-joint).

Trypanosome du *Nagana* (*Tryp. Brucei*).

1, état normal ; *a*, noyau ; *b*, centrosome ; *c*, membrane ondulante ; *d*, flagelle ; 2, Trypanosome au début de la division longitudinale ; 3 et 4, stades plus avancés de division. Grossissement : 1500 diamètres environ d'après Laveran et Mesnil).

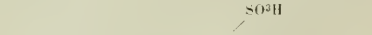
Les trypanosomes sont des parasites du sang des Vertébrés. Tantôt leur présence ne semble point occasionner de troubles graves de la santé (trypanosomes des rats, des oiseaux, des batraciens, des poissons); tantôt elle détermine l'apparition de maladies redoutables, dont la connaissance est de date recente. Parmi ces maladies (ou trypanosomiases), qui sévissent en général dans les pays chauds, nous nous bornerons à signaler : le *nagana*, de l'Afrique Australe et Équatoriale, qui frappe les bovidés, les équidés, les camélidés, etc., et dont l'agent de propagation est représenté par la mouche « tsé-tsé »; — le *surra* des Indes, qui sévit également sur les bovidés, équidés, camélidés, etc.; — la *dourine*, affection propre au cheval, et répandue principalement dans le bassin oriental de la Méditerranée; — le *mal de Caderas*, de l'Amérique du Sud, n'atteignant aussi que les équidés; — *la maladie du sommeil* (africaine) de l'homme, dans la dissémination de laquelle une espèce particulière de mouche « tsé-tsé » joue le rôle capital...

Jusqu'ici, nous ne possédons aucun vaccin pour les trypanosomiases. Les méthodes thérapeutiques, elle aussi, n'ont pas donné de résultats bien satisfaisants. Il serait injuste, cependant, de ne pas mentionner l'influence incontestable de l'arsenic et du sérum humain normal, employés comme remèdes des maladies expérimentales à trypanosomes par MM. Laveran et Mesnil. Les recherches de MM. Ehrlich et Shiga, que nous allons résumer brièvement, marquent un nouveau pas dans la voie ouverte par les deux savants français, auxquels nous devons de si importantes contributions à l'étude des trypanosimiases.

MM. Ehrlich et Shiga ont pris tout d'abord comme objet d'étude la souris infectée expérimentalement par le trypanosome du mal de Caderas, et ils se sont efforcés de la guérir en lui injectant tour à tour les matières colorantes les plus variées. Après des centaines d'essais, poursuivis méthodiquement et suivis de résultats plus ou moins encourageants, ils ont trouvé, dans la benzopurpurine, un agent thérapeutique des plus précieux. Mais la benzopurpurine est peu soluble dans l'eau (et, partant, dans les humeurs), et on connaît le vieil adage : *corpora non agunt*... Aussi, pour augmenter la solubilité de leur remède coloré, les auteurs l'ont-ils fait sulfoner dans son noyau (benzidine), de manière

(1) Ehrlich et Shiga (*Berliner klinische Wochenschrift*, 1904).

à obtenir le composé ci-dessous, dont le sel sodique?), dénommé par eux *trypanroth*, peut être injecté sans danger à la souris, sous le volume de 0 c. c. 5 d'une solution à 1 %.



On voit alors la peau de l'animal rougir en quelques minutes, le maximum de coloration n'étant atteint toutefois qu'au bout de 8 à 12 heures. La souris reste ensuite colorée pendant 6 à 10 semaines.

Lorsqu'on inocule une souris avec une trace de sang virulent (c'est-à-dire contenant des trypanosomes de la maladie sud-américaine), les parasites commencent à apparaître dans le sang après 24 heures; ils sont nombreux après 2 jours, très nombreux au bout de 3, et l'animal succombe *constamment* le quatrième jour au plus tard.

Si l'on injecte le virus et le trypanroth en deux points différents du corps, la souris échappe à l'infection. Si l'on traite, par la couleur, des sujets inoculés depuis 1 à 3 jours, les trypanosomes disparaissent complètement et définitivement dans la majorité des cas (parfois, cependant, on observe des récidives, curables par le trypanroth).

Si l'on nourrit, pendant huit jours, des souris avec des cakes imprégnés de couleur, l'infection, pratiquée du deuxième au quatrième jour, demeure sans résultat; pratiquée dans les premières 24 heures, elle est suivie d'une maladie curable.

Malheureusement, le traitement est loin de donner d'aussi bons résultats lorsqu'on s'adresse, comme animal réactif, au rat, au cobaye ou au chien, infectés de mal de Caderas — ainsi que chez les animaux qui ont reçu le trypanosome du Nagana. Ce qui ne diminue, d'ailleurs, en rien l'intérêt scientifique des recherches de MM. Ehrlich et Shiga.

Nous ne saurions insister ici sur le mécanisme — d'ailleurs très obscur — de la guérison. Disons seulement que le trypanroth n'agit pas *in vitro* sur les parasites du mal de Caderas. D'autre part, il n'agit *in vivo* que durant les premiers jours qui suivent son administration, alors qu'il circule librement dans les humeurs; il se trouve ensuite fixé fortement par les tissus de l'animal, lesquels ne l'abandonnent que trop lentement pour qu'il puisse manifester une action utile.

Il faut donc admettre que le trypanroth provoque, pendant le temps où il reste libre (c'est-à-dire disponible en quantité suffisante) dans l'organisme, la formation des substances parasiticides. Il va sans dire que l'on peut réitérer les injections, mais avec prudence cependant, car on se trouve bientôt limité par l'imminence de phénomènes toxiques : tout médicament est un poison.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(5e article.)

Teinture.

Lavages. — On lave à grande eau les pantes mordancées, de façon à bien les débarrasser du mordant qui n'est pas adhérent à la fibre. Il faut, autant que possible, opérer dans une eau courante bien limpide et bien claire. Lorsque les mâteaux tombent d'eux-mêmes au fond du courant, c'est que ceux-ci sont suffisamment abreuvés; on les tord légèrement, et on les met à égoutter sur des claies pour être embâtonnés pour la teinture.

Teinture. — On effectue la teinture, dans des barques en bois, chauffées à l'aide d'un serpentin en cuivre, dans lequel circule la vapeur. Pour *50 k.* de coton, les barques ont les dimensions intérieures suivantes : longueur 3 m. 50; largeur 0 m. 70; profondeur 0 m. 60.

On monte le bain avec 1000 lit. d'eau claire et limpide marquant environ 23° hydrotimétriques (c'est-à-dire légèrement calcaire); puis on ajoute environ *5 à 6 k.* d'alizarine artificielle en pâte (à 20 %, alizarine pure) délayée parfaitement avec *250* c. c. d'acide acétique bien blanc, à 40 % $C^2H^4O^2$ ou 1 % de tannin dissous; on mélange fortement le bain de teinture ainsi préparé, en agitant énergiquement à l'aide d'un rable en bois.

On peut alors entrer les cotons.

On a au préalable disposé ceux-ci sur des bâtons analogues à ceux déjà décrits précédemment; de façon que chaque bâton supporte 1 k. de coton en deux parties de 500 gr. chaque. On abat et manœuvre en lissant vivement, de façon à tenir le bain constamment en agitation.

On lisse à froid pendant 1/2 h. ou 3/4 d'heure, puis on commence à chauffer. On monte à l'ébullition en 3/4 d'heure en ayant soin de lisser constamment sans interruption, sans quoi il se produirait des taches plus foncées et les cotons ne prendraient pas la teinture bien uni-

formément, la mise ressortirait barrée et mal unie. Lorsque le bain de teinture est en ébullition, on fusille les cotons comme nous l'avons déjà vu, puis on maintient l'ébullition 1 h. 1/4 ou même 1 h. 1/2, jusqu'à ce que la nuance soit bien avivée. L'ébullition doit être très énergique, et il faut veiller à ce que les cotons ne se mêlent pas pendant cette partie de la teinture ; aussi un ouvrier surveille constamment cette opération.

Le bain doit être tiré complètement, et être légèrement rosé ; sans quoi, le mordant aurait été mal lavé et une partie de l'alumine se précipitant dans le bain de teinture aurait entraîné une portion correspondante d'alizarine pour former les dépôts rouges que l'on remarque quelquefois de ces bains résiduaires.

Lorsque l'ébullition a duré 1 h. 1/2, on lève les cotons, on les lave à grande eau, puis on les tord, les essore et les porte à l'étendage. On sèche 12 h. à 24 h. à l'air, puis 12 h. en sécherie à 60° C. et on peut alors procéder à l'avivage.

Avivage.

Avivage proprement dit. — Il s'effectue de la même façon que celle décrite précédemment, on encore, si on redoute le mélange des cotons, dans le cas ou l'avivage s'exécute en chaudière fermée, on peut l'effectuer sur une barque en bois chauffée par la vapeur ou une barque en cuivre chauffée à feu nu, de la même façon que l'on effectue la teinture, et en lissant de temps en temps.

Pour 50 k. de coton, on garnit le bain d'avivage avec 1000 lit. d'eau douce bien claire et limpide, on ajoute 10 k. de carbonate de potasse ou de soude, et 5 k. de savon blanc de Marseille, on manœuvre les cotons dans cette solution bouillante pendant 4 heures environ, puis on lave à grande eau et on essore.

Rosage. — On effectue également cette opération sur barque comme l'avivage ; pour 50 k. de coton, on monte le bain avec 1000 lit. d'eau douce et limpide, 5 k. de carbonate de potasse et de soude, et 5 k. de savon blanc de Marseille ; on ajoute à cette solution *5 k. de bioxyde d'étain en pâte*, puis on agite énergiquement pour que la solution soit bien homogène, et on abat les cotons dans ce bain en ébullition ; on les manœuvre environ pendant 4 heures.

Lorsque les cotons sont bien avivés, on lève et on lave à l'eau courante de façon parfaite, et on porte à l'étendage.

Séchage final. — On sèche doucement à l'air pour débuter pendant 24 heures (au soleil si possible), puis on entre à la sécherie 12 heures à 60° C.

Lorsque les cotons sont bien secs, on les expose encore à l'air pendant 1 ou 2 jours pour leur permettre de reprendre leur état hygrométrique et la vivacité de la nuance. On peut alors les mettre en paquets et les livrer au commerce.

Modifications que l'on peut apporter à ce procédé général.

Il est de toute évidence, que malgré les allures classiques de ces procédés de teinture, on a cherché les moyens d'abréger les opérations longues et *coûteuses* qu'ils nécessitent, *tout en conservant la qualité des teintures qu'ils fournissent*. Dans cet ordre d'idées, des essais successifs, comparatifs, exécutés d'une façon rationnelle pour pénétrer les méthodes empiriques précédentes, permettant d'attribuer à telle cause ou tel agent l'action prépondérante qu'il exerce sur telle qualité correspondante de la teinture obtenue, ont amené à l'aide d'une longue observation et soutenue des modifications importantes au point de vue de l'économie et de la rapidité des opérations, tout en conservant les qualités de beauté, d'uni, de vivacité et de solidité des nuances.

C'est ainsi qu'on est parvenu, comme nous le voyons, à supprimer, sans inconvénient, bon nombre d'opérations du procédé type général par l'emploi de la garance, qui ne figurent plus dans le procédé type général par l'emploi de l'alizarine artificielle.

Dans ce procédé également, on est parvenu, comme nous le verrons plus loin, à supprimer complètement l'opération qui consistait à animaliser les fibres, à l'aide du sang de bœuf ou de la fiente de mouton, de sorte que dans les procédés actuels, par l'emploi des huiles naturelles tournantes, les opérations se réduisent aux suivantes :

1° Débouillage des cotons ;

2° Huilages (bains d'huile) ;

3° Mordançage (1 mordant acétate d'alumine) ;

4° Teinture avec alizarine, tannin et sulforicinate ;

5° Vaporisage ;

6° Avivage.

On a pu également, sans grand inconvénient, supprimer l'opération de l'engallage. Nous verrons d'ailleurs plus loin la description complète des procédés actuels, par la méthode des huiles tournantes.

Modifications. — Quelques administrations ne voulant pas, par habitude, se soumettre aux teintures obtenues à l'aide de l'alizarine artificielle, on a été dans l'obligation d'élaborer quelques procédés divers où on emploie une méthode mixte à l'aide de la garancine et de l'alizarine.

Les cahiers des charges de ces administrations prescrivent d'ailleurs quelquefois aux teinturiers les méthodes qu'ils devront employer pour teindre les cotons qui leur sont confiés.

Voici ci-dessous un exemple de teinture mixte par l'emploi simultané de la garancine et de l'alizarine.

1° *Débouillage.* — En cuves autoclaves à

l'aide de lessives de soude caustique à 3° ou 4° B., lavages, essorages et séchage.

2° *Animalisation.* — Passage en terrines dans la solution suivante :

Pour *100 k.* de coton, on délaye 20 k. de sang de bœuf ou 20 k. de fiente de mouton dans l'eau alcaline servant au coupage de l'huile tournante. On emploie à cet effet, autant que possible, les eaux alcalines ayant servi à des dégraissages précédents, et les résidus des bains d'huile qui ne peuvent plus servir; on sèche à l'air et au soleil, puis en sécherie à la façon habituelle.

3° *Huilages.* — Les huilages se donnent exactement de la même façon qu'il est décrit au procédé type à l'alizarine artificielle.

Pour 100 k. de coton, on emploie 125 lit. d'eau alcaline, et on émulsionne 3 lit. d'huile tournante; les huilages se donnent successivement après chaque sèche, et sans dégraissage préalable.

Le dégraissage final s'exécute de la même façon.

4° *Passage en solution ammoniacale de garancine.* — Les cotons bien dégraissés, lavés à grande eau et séchés, sont passés en terrine dans le bain suivant.

Pour 100 k. de coton, on fait une dissolution bien limpide et ammoniacale de *20 k.* de garancine dans 125 lit. d'eau, bien claire et de faible degré hydrotimétrique et *15 lit.* d'ammoniaque à 20°.

On ajoute à cette solution pourpre, 20 k. de sang de bœuf que l'on délaye parfaitement; on passe les cotons kilo par kilo à la façon habituelle en nourrissant le bain à chaque kilo passé avec 1 lit. de cette solution qu'il faut avoir bien soin d'agiter chaque fois.

On tord fortement à la cheville, essore et sèche.

5° *Mordançage.* — Les cotons biens secs, on procède au mordançage à la façon habituelle dans la solution d'acétate d'alumine préparée, comme nous l'avons décrit plus haut.

On tord encore, et séché à l'air et à l'étuve à très douce température : 30° à 40° au maximum.

6° *Teinture.* — Les cotons bien lavés et bien dégorgés à l'eau, on procède à la teinture avec *8 k.* pour 100 k. de coton d'alizarine artificielle a 20 % (pour violet).

On délaye les 8 k. d'alizarine avec 300 cc³ d'acide acétique, et on monte le bain comme nous l'avons décrit, on teint de même à l'ébullition prolongée.

Lorsque le rouge est bien monté et bien avivé, on lave à grande eau, essore et sèche.

7° *Avivage.* — Les avivages s'exécutent de façon énergique dans des chaudières en cuivre chauffées à feu nu.

On opère, en général, deux avivages suivis de lavages et séchages.

1er avivage : dans une lessive de carbonate de potasse et savon, 10 k. de chaque pour 1000 lit. d'eau.

2e avivage : 10 k. de carbonate de potasse et 15 k. de savon pour 1000 lit. d'eau.

La durée de chaque avivage peut varier de 2 à 4 heures suivant que l'opération s'exécute plus ou moins bien; il faut, en outre, que les cotons soient bien dégraissés dans ces opérations, et ne tachent plus par le frottement.

On termine la teinture par des lavages énergiques, on sèche à l'air et au soleil deux ou trois jours, puis en sécherie.

Ces rouges obtenus, ont une couleur sombre bien nourrie, bien unie, et leur solidité est comparable aux meilleurs. Ils ont, en outre, la propriété d'être plus solides au dégorgeage par frottement.

Nous ne nous étendrons pas plus longtemps sur les anciens procédés, lesquels quoique longs, coûteux et incertains au point de vue de la réussiste des teintures, ont cependant, lorsqu'ils sont exécutés avec soin, l'avantage de donner des rouges extra solides sous tous les rapports, lessivages, résistance au blanchiment, aux intempéries, etc , en un mot, c'est le grand teint par excellence.

Malheureusement, dans notre époque de bon marché, il ne faut pas songer à les employer couramment; aussi a-t-on cherché, comme je le disais plus haut, à apporter les modifications nécessaires pour avoir des teintures plus économiques, se rapportant plus au goût moderne. Les machines ont fait place aux procédés de manutention habituels de terrinages, lissages, étendages, etc., et actuellement la rapidité d'exécution fait prime.

Nous étudierons toutes ces questions dans le chapitre suivant, ainsi que les nombreux procédés rapides et économiques qu'il a fallu élaborer pour satisfaire les exigences de bon marché. Il s'en est suivi forcément plusieurs qualités dans les rouges d'Andrinople employés.

CHAPITRE IV

LES PROCÉDÉS ACTUELS DE LA TEINTURE EN ROUGE D'ALIZARINE.

Quoiqu'il soit assez difficile d'établir une ligne exacte de démarcation entre les anciens procédés de Teinture en rouge d'Andrinople (garance ou alizarine) et les nouveaux (alizarine), nous essayerons, cependant, d'opérer cette scission en nous basant sur les relations suivantes : Tandis que dans les anciens procédés, les méthodes employées pour la production du rouge turc n'étaient pas ou presque pas raisonnées, l'empirisme servant de base pour l'élaboration de ces méthodes, et les essais nouveaux peu ou pas comparés, ni même coordonnées, dans les procédés actuels, au contraire (que nous décrivons en détail ci-dessous), nous ne

laisserons échapper aucune occasion de discuter les méthodes.

L'action de tel composé, ou les conditions physiques à réaliser, concourant d'un commun accord, ou chacun séparément, à l'obtention de telle qualité, seront signalés dans les procédés employés.

Ces conditions multiples raisonnées, ou découlant simplement d'essais comparatifs exécutés consciencieusement, permettront d'apporter des bases nouvelles sur les méthodes employées.

Celles-ci, traitées d'une façon plus rationnelle, permettront aussi d'atteindre plus facilement le but qu'on se propose d'obtenir dans les qualités du rouge d'alizarine mis en œuvre.

Les qualités demandées sont innombrables; nous en citerons quelques-unes :

« Vivacité de la nuance; ton plus ou moins *rouge violacé;* teinture bien pénétrée dans les libres; unisson parfait du rouge ; solidité au dégorgeage par le savon et le frottement sur une étoffe blanche, soit à sec, soit mouillé ; solidité au blanchiment à l'action des hypochlorites alcalins, chlore naissant, et autres agents de blanchiment; solidité aux lessivages énergiques, aux savonnages; solidité aux intempéries de l'atmosphère; rayons solaires directs; pluies d'orage; air salin; humidité et sécheresse successives; solidité aux vapeurs d'acide, de sulfhydrates, d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux ; solidité au calandrage sous pression intense, etc., et la longueur des temps, etc., etc.

Nous voyons déjà par cette énumération, les qualités que doivent posséder les bons rouges d'Andrinople. Ils doivent résister d'une façon sérieuse à presque tous les agents combinés, les plus dangereux pour la destruction des couleurs.

Pour arriver au résultat que nous nous proposons, nous discuterons les méthodes anciennes déjà exposées; nous prendrons ce qu'elles ont de bon, d'après la nécessité absolue d'employer tel composé; en supprimant ceux que nos expériences comparées ou les discussions logiques ont condamnées comme inutiles.

Nous mettrons en parallèle la méthode primitive et la méthode simplifiée, donnant toutes deux exactement les mêmes qualités de rouge.

Ainsi, de proche en proche, nous arriverons à supprimer les éléments qui ne concourent aucunement ni à la beauté ni à la solidité du rouge obtenu; pour ne conserver que les éléments absolument indispensables à l'obtention de ces mêmes qualités.

D'autre part, nous essayerons par des expériences successives, de déterminer la nature exacte et les qualités indispensables que doivent posséder les composés ou mordants employés, pour concourir à la formation d'une laque de qualité donnée, comparée à celles existantes, produites par d'autres procédés.

Les rouges de qualités supérieures obtenus seront désignés sous les noms de :

Rouges d'Andrinople extra-solides.

A côté de ces teintures de première qualité (les plus difficiles à obtenir, et à réaliser d'une façon simple et relativement économique), nous arriverons, de simplification en simplification, à produire des rouges par des méthodes absolument rapides et économiques; ces derniers seront désignés sous les noms de :

Rouges d'alizarine ordinaires.

Remarque. — Dans la pratique, on peut produire une foule de qualités commerciales de rouges d'alizarine par une foule de méthodes plus ou moins dissemblables. Ces qualités peuvent, en outre, être exécutées *sur coton mercerisé, ou sur coton non mercerisé.*

C'est ainsi qu'on obtient :

1° Les gros rouges.

Ils doivent surtout être d'une extrême solidité aux intempéries (pluies d'orage). Rayons solaires directs, air salin, etc.).

Il n'est pas nécessaire qu'ils soient indégorgeables au frottement ou aux savonnages, lessivages, etc.; car une fois tissés, ils ne subissent en général aucune de ces opérations. Ils doivent, autant que possible, être imperméables à l'eau; ne pas se laisser pénétrer par les pluies battantes et soutenues. Celles-ci doivent glisser à la surface du tissu teint, sans le pénétrer. Ils doivent également présenter une grande solidité aux rayons solaires directs. On les emploie surtout dans la fabrication des toiles pour stores, tentes, et toutes grosses étoffes à larges rayures rouges et blanches qu'on emploie dans ce cas. Cette qualité ne se fait pas sur cotons mercerisés.

2° Les rouges fins.

Ils doivent résister aux forts lessivages et savonnages : aux hypochlorites (chlore et eau de Javelle), au blanchiment sur pré; aux intempéries, à la lumière solaire, au dégorgeage par frottement à sec (et mouillé si possible).

C'est-à-dire qu'ils ne doivent pas maculer en rouge les étoffes blanches que l'on frotte sur ces cotons teints.

Ils ne doivent pas non plus couler au premier savonnage, sur les blancs frottés conjointement avec eux.

Ces qualités s'emploient en assez grande quantité dans les tissus de toile (*linge de table* damassé), liteaux, dessins rouges ou carreaux rouges, serviettes, nappes de toutes sortes; linge de toilette, fils à coudre et à broder; filés de coton pour la bonneterie fine. Fils cordonnets pour ameublement, etc.

Ils doivent surtout résister au blanchiment

que l'on fait subir à la toile après tissage ; et ne pas dégorger ou maculer les blancs par les lessivages ou par la pression exercée dans l'opération du calandrage que l'on fait subir à ces tissus.

Ces qualités se font sur cotons ordinaires ou sur cotons mercerisés, au choix.

Nous indiquerons les principaux procédés dans chaque cas et surtout la teinture des fils mercerisés (sans détruire le brillant donné par le mercerisage).

3° Les rouges ordinaires d'alizarine indégorgeables ou non indégorgeables (sur cotons mercerisés ou non mercerisés).

Ils doivent surtout résister à des savonnages et lessivages ordinaires sans tacher les blancs avec lesquels on les savonne et les lessive : leur résistance au chlore ou au blanchiment est plus faible ; ils ne doivent subir en général que des lessivages des blanchiments légers l'action de l'eau de Javelle habituelle).

Ils sont surtout employés en grande quantité dans les tissages mecaniques, pour tissus fantaisies lavables, sur fils mercerisés ou non, tissus pour corsets, corsages, robes, etc.

4° Rouges ordinaires bon marché.

Leur résistance au lavage, savonnage, lessivage, et autres agents, est plus faible ; on vise surtout la production d'un rouge d'alizarine bon marché par un procédé simple, rapide et économique. Cette qualité ne se fait pas sur coton mercerisé.

Ils s'emploient surtout pour les étoffes très ordinaires, bon marché, en très grande quantité dans les tissages mécaniques classiques. Étoffes à carreaux pour tabliers, tissus pour l'exportation, etc.

Ces quatre qualités de rouge d'alizarine peuvent se produire chacune par divers procédés plus ou moins économiques. Nous décrirons chacun d'eux en partant du plus compliqué pour finir au plus simple. Chacune de ces méthodes offre également plus ou moins de sécurité dans la réussite ; nous indiquerons celles qui sont préférables sous ce rapport, et dont la surveillance des opérations offre le moins de difficultés.

Quelques prix de revient nous indiqueront si une méthode est préférable à une autre, et, en général, en faisant coïncider les conditions économiques totales devant concourir à l'obtention d'un procédé facilement applicable en pratique, ne demandant qu'une surveillance habituelle sans excès, ne dépensant pas trop de matieres premières, et d'une exécution rapide.

En résumé, pour bien détailler ce travail, nous le diviserons, comme nous l'avons vu plus haut, en deux grandes classes divisées elles-mêmes chacune en deux groupes.

1° Rouges d'Andrinople de qualité supérieure.

1° Rouges extra-solides grand teint, non indégorgeables sur coton, non mercerisés (gros rouges).

2° Rouges extra-solides grand teint indégorgeables (rouges fins).

1° Sur cotons non mercerisés ;

2° Sur cotons mercerisés.

2° Rouges d'Andrinople de qualité ordinaire.

1° Rouges ordinaires d'alizarine indégorgeables.

1° Sur cotons non mercerisés ;

2° Sur cotons mercerisés.

2° Rouges ordinaires d'alizarine bon marché, sur cotons non mercerisés.

Nous indiquerons aussi dans chaque cas spécial, les diverses marques d'alizarine à employer, ou les mélanges de ces marques en diverses proportions pour l'obtention de nuances plus ou moins jaunâtres ou violacées, et les qualités que ces marques confèrent aux rouges produits.

1° Rouges d'Andrinople de qualités supérieures.

Nous distinguerons deux cas différents : suivant les qualités des huiles employées, les rouges obtenus sont plus ou moins résistants aux agents de blanchiment et à tous les agents destructeurs des couleurs. Les huiles jouent un très grand rôle dans ces qualités de rouge, c'est pour cette raison que nous en faisons les bases de notre classification.

1° Rouges extra-solides grand teint non indégorgeables (gros rouges).

Ces qualités se font uniquement sur cotons non mercerisés. On les emploie, comme nous l'avons vu, pour toiles à stores, tentes, pour linge de bains de mer, devant résister à des lavages, lessivages et chlorages plus ou moins énergiques ; en général pour les gros usages exigeant une grande solidité.

On les obtient par les deux grandes méthodes suivantes :

1° *En employant exclusivement les huiles tournantes naturelles* ;

2° *Par l'emploi des huiles sulfonées seules ou en mélange avec d'autres huiles.*

1° *Rouges obtenus par l'emploi des huiles tournantes naturelles.*

1er procédé. — Il comporte les opérations principales suivantes :

1° Débouillage énergique aux lessives alcalines;
2° Huilages;
3° Mordançages;
4° Teinture;
5° Vaporisage;
6° Avivage.

Le *débouillage* s'exécute comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois en chaudières autoclaves fermées, avec des lessives bouillantes alcalines, de potasse ou de soude caustique légèrement savonneuses; sous une pression de 2 k. L'opération dure 10 à 12 h. Ce débouillage doit être parfait, et le coton doit sortir presque blanc de la cuve à débouillir. On le lave à grande eau et on essore à fond.

Les cotons ainsi débouillis, sont aptes à absorber dans leurs moindres filaments les émulsions huileuses qu'on va leur donner; cette opération ayant en effet pour but de débarrasser les cotons des substances grasses et gommes-résines naturelles, qui les rendraient en partie plus ou moins imperméables à l'absorption des émulsions; de gonfler leurs fibres élémentaires, de façon à les rendre spongieuses et aptes à s'imbiber parfaitement et uniformément.

2° *Huilages.* — Les cotons lavés et essorés à fond, on donne les huilages comme nous l'avons déjà indiqué précédemment. On prépare la première huile pour 100 k. de coton, non séchés; simplement essorés à fond après les lavages sur débouillage : 100 lit. d'eau alcaline à 30° C. comme précédemment, et à 5 gr. de carbonate de soude (sel solvay) ou mieux carbonate de potasse, par litre d'eau filtrée. On opère l'émulsion de 10 lit. d'huile tournante naturelle de bonne qualité à la température de 30° C.

L'huile tournante de fabrication est excellente comme qualité sous ce rapport, elle se coupe et s'émulsionne parfaitement dans les lessives alcalines, sans remonter à la surface du bain, même après un temps assez prolongé. (On la dénomme *huile oxyline.*

On garnit les terrines avec 5 lit. d'émulsion, et 5 lit. d'eau alcaline à 30° C., on mélange parfaitement et on passe les cotons à la façon habituelle, 1 k. par 1 k., en garnissant chaque fois avec 1/2 litre d'émulsion mère.

Si on fait usage des machines à mordancer système Hauboldt ou Fernand Dehaître, on garnit les bassines avec 25 lit. ou 30 d'émulsion (formée de 15 lit. d'émulsion mère à 30° C. et 15 lit. d'eau alcaline à 30° C. bien agités). On garnit également à chaque kilo passé, avec 1/2 lit. de bain-mère neuf. Lorsque les cotons sont passés, on les essore raisonnablement et bien également, de façon à chasser l'excès de bain qui les imprègne, et bien égaliser et répartir uniformément l'imprégnation sur toute la mise. Le bain blanc provenant de l'essorage, retourne avec le bain neuf, pour être réemployé à nouveau dans les huilages suivants.

On porte ensuite à l'étendage. Les cotons restent une journée (24 heures) étendus à l'air, et une journée (24 heures environ) en sécherie. En général, on doit laisser les cotons séjourner au minimum 48 heures sur chaque huilage, en les exposant autant que possible à l'air, au soleil, ou dans une sécherie bien claire, aérée et ventilée, dont la température ne dépasse pas 60° C. Cette opération de l'étendage, a non seulement pour but de sécher la mince couche d'huile alcaline répartie uniformément sur toute la surface des filaments, mais elle a aussi, à la faveur de l'alcali caustique interposé, et d'un effet catalytique spécial produit par la capillarité des fibres élémentaires ainsi imprégnées, *pour but* d'occasionner une oxydation lente favorisant également sa combinaison intime avec la fibre.

C'est pour réaliser ces conditions, qu'on est obligé de donner aux cotons plusieurs bains d'huiles successifs en minces couches. Si on opérait en une seule fois, l'oxydation ne pourrait être profonde, à cause de la trop grande épaisseur de la couche d'huile imprégnée. En outre, pour réaliser les mêmes conditions en une fois, il faudrait laisser les cotons séjourner trop longtemps à l'air, au soleil et à la chaleur. L'oxydation ayant lieu sur une masse d'huile plus considérable, il y aurait à craindre par cette réaction, un échauffement qui pourrait être nuisible pour la solidité des fibres sur lesquelles s'opère la réaction.

D'un autre côté, en ajoutant les huiles en plusieurs fois, on est certain d'avoir une répartition plus uniforme de celle-ci, et par conséquent d'obtenir des nuances plus unies.

En même temps que l'oxydation de l'huile a lieu, il se forme aussi une légère oxydation des matières organiques contenues dans la cellulose du coton, et de cette cellulose elle-même, en couche superficielle, de sorte que les cotons blanchissent de plus en plus à mesure que l'on avance dans les opérations des huilages.

L'huile ainsi résinifiée sur la fibre même simultanément se combine à celle-ci d'une façon absolument intime, et il devient à un certain moment, impossible de l'enlever, même par des savonnages et lessivages énergiques. C'est grâce à cette réaction, que dans les anciens procédés décrits, il était possible après chaque passage et séchage, d'opérer un lessivage et dégraissage spécial permettant d'enlever l'excédent d'huile non résinifiée et non combinée, qui n'aurait contribué qu'à fournir une laque graisseuse, sans plus de solidité, et surtout moins de vivacité.

Cette oxydation lente et prolongée des huiles, contribue beaucoup à donner à la laque d'alizarine une vivacité de nuance supérieure, on peut dire déjà que plus les opérations des huilages trainent en longueur, plus belle et plus solide est la laque.

On donne habituellement 6 bains d'huile

tournante (huile oxyline) successivement, avec les proportions que nous avons déjà indiquées, mais on peut aller jusqu'à 8 et même 10 bains successifs, en diminuant légèrement chaque fois, les doses ou les proportions d'huile des bains blancs.

Voici ci-dessous le résumé des opérations des huilages, que nous avons déjà décrites en détail précédemment.

1er bain d'huile sur coton débouilli, lavé et essoré à fond. — Pour 100 litres d'eau alcaline, 10 litres d'huile; garnir la machine à mordancer ou à huiler avec 15 litres de bain blanc ainsi formé et 15 litres d'eau alcaline, température 30° C. Passer les cotons kilogr. par kilogr. et nourrir chaque fois avec 1/2 litre de bain blanc neuf.

Essorer également et sécher doucement pendant 48 heures au minimum.

2e bain d'huile. — Cotons secs sur le 1er bain. Passage à la machine dans le bain blanc préparé avec 100 lit. d'eau alcaline et 3 lit. d'huile oxyline. Température 30° C.; passer les cotons kilogr. par kilogr. et nourrir chaque fois avec 1 lit. de bain blanc.

Essorer et sécher comme précédemment.

3e, 4e, 5e et 6e bains d'huile. — Exécutés exactement comme le 2e, avec essorage régulier et séchage, 48 heures au minimum.

Dans le cas où on veut donner 8 et même 10 bains d'huile, on prépare la 1re avec 100 lit. d'eau alcaline et 6 lit. d'huile; les autres, avec 100 lit. d'eau alcaline, et 2 lit. 500 ou 2 lit. d'huile oxyline.

Les couches d'huiles appliquées successivement étant plus minces, l'oxydation s'opère d'une façon plus régulière et plus profonde, la vivacité, l'unisson et la solidité des nuances sont d'autant supérieures, mais naturellement les cotons sont plus de temps en manutention, et les prix de fabrication sont plus élevés.

En général avec 6 ou 7 bains d'huile successifs, on obtient de très bons résultats; les cotons sont doux et moelleux au toucher et les autres qualités sont bonnes également.

Lorsque les bains d'huile sont donnés dans ces conditions, et que le coton est bien sec sur le dernier, on procède au dégraissage général comme nous l'avons indiqué plus haut, on lave, essore et sèche.

Modifications aux huilages. — Ces opérations classiques des huilages successifs sont encore longues et coûteuses, et malgré la bonne qualité des huiles tournantes employées, on ne peut arriver à les éviter si on veut obtenir de bons résultats dans la teinture. Il faut, non seulement employer des huiles bien oxydées profondément, comme huiles tournantes, mais il faut avant tout que cette oxydation, pour être lucrative, s'effectue sur les fibres mêmes que ces huiles imprégnent, de façon que la combinaison avec la fibre qui en résulte, soit absolument intime. Comme l'action des alcalis caustiques n'est pas étrangère à cette combinaison, on peut, pour activer celle-ci, employer, non plus des lessives de potasse ou de soude caustique, mais des lessives alcalines de *peroxyde de sodium.* Plusieurs essais effectués dans ce sens, m'ont donné d'excellents résultats; j'ai pu même réduire considérablement le nombre de bains d'huile à donner environ de moitié; un rouge obtenu dans ces conditions, avec 3 ou 4 bains d'huile tournante de concentration double, m'a donné sous tous rapports, les mêmes qualités qu'un rouge à 6 ou 7 bains d'huile ordinaire décrit précédemment.

On opère dans ce cas comme il suit, la préparation des bains d'huile tournante :

Préparations des lessives de peroxyde de sodium. — On doit employer autant que possible pour cette préparation, des eaux douces ne titrant pas plus de 3 à 6° hydrotimétriques, et surtout ne contenant pas de chaux. Si les eaux marquent plus de 6° hyd., on précipite les calcaires, comme nous l'avons déjà indiqué avec le carbonate de potasse ou de soude, en employant CO^3K^2 ou CO^3Na^2 en quantité correspondante pour que la précipitation soit complète; on filtre et on opère la dissolution du peroxyde de sodium dans ces eaux filtrées, légèrement alcalines, en ajoutant 2 gr. 5 de peroxyde par litre d'eau. Il faut avoir soin au moment de l'addition du peroxyde de sodium, d'agiter constamment le liquide, de façon à éviter un dégagement d'oxygène, qui deviendrait une perte trop sensible pour la solution.

L'eau alcaline peroxydée doit être à la température de 30° C. On prépare les émulsions avec les proportions suivantes :

1er *bain d'huile.* — 100 lit. d'eau alcaline peroxydée, et 15 lit. d'huile d'olive tournante 1re qualité (huile oxyline).

2e, 3e et 4e bains d'huile. — 100 lit. d'eau alcaline peroxydée, et 6 lit. d'huile tournante.

On opère les passages des cotons dans ces émulsions, de la même façon que nous l'avons déjà décrit, soit à la terrine, soit aux machines à huiler.

Les essorages et les séchages qui suivent chaque huilage sont absolument semblables, sauf que l'on peut avec avantage, prolonger la durée d'exposition à l'air et au soleil de 24 heures. Les séchages durent dans ce cas *72 heures*, mais la manutention étant nulle, le prix de revient ne s'en ressent pas, et tout compte fait, on gagne encore du temps. Les cotons séchés sur la 4e huile, sont plus blancs que ceux ayant subi 6 huilages, l'oxydation a été plus active à la faveur du peroxyde de sodium qui a agi simultanément avec l'oxygène de l'air. L'huile est parfaitement fixée, et au dégraissage, les cotons se comportent absolument de la même façon que ceux sur 6 huiles. Les rouges obtenus sont aussi beaux, aussi unis, et aussi solides sous tous rapports.

Dans ces opérations, nous avons vu et relaté

que la question du séchage long et prolongé ou plutôt l'exposition à l'air et à la lumière, des cotons imprégnés de minces couches d'huile, était capitale pour réaliser une oxydation favorable, et partant, obtenir une nuance vive, unie et bien développée.

Dans cet ordre d'idées, on peut obtenir artificiellement ce résultat.

Il faut, comme nous l'avons déjà vu plus haut, pour que cette oxydation soit intense; le concours *d'une lumière vive*, et surtout des rayons solaires. Il est incontestable, que des cotons huilés exposés longtemps aux rayons solaires, donnent des teintures bien plus vives, plus solides et moins graisseuses que lorsqu'on a séché simplement dans une sécherie obscure.

En étendant les cotons huilés dans de vastes sécheries, bien ventilées et éclairées, soit à la lumière du jour ou à la lumière de lampes à arc, dans une atmosphère chaude, légèrement ozonisée, on favorise considérablement l'oxydation de l'huile. Dans ces conditions, on peut réduire également le nombre des passages en bains d'huile. Avec 4 ou 5 bains ainsi séchés et oxydés, on peut obtenir les mêmes résultats qu'avec 6 ou 7 bains.

Quoi qu'il en soit du procédé employé, il faut également envisager son application pratique et son prix de revient, aussi n'insisterons-nous pas plus longuement sur ce chapitre.

Les huiles tournantes obtenues par chlorage ou oxydation artificielle préalable avant leur application sur les fibres, ne donnent pas de meilleurs résultats, et même donnent des résultats moindres que les huiles tournantes oxylines.

3° *Mordançage.* — Après le lavage-dégraissage sur huile, les cotons, bien séchés sont passés au mordant d'alumine. On peut employer à cet effet le mordant fabriqué à l'acétate de plomb à 4° B., ou mieux, le mordant composé acéto-sulfate d'alumine basique à 8° B., que nous avons décrit à l'article mordants.

Les cotons sont passés en terrines ou à la machine à mordancer, dans le mordant d'alumine, de la même façon que nous avons décrit pour les huilages; on laisse reposer les cotons 24 heures environ sur le mordant, puis on essore bien également, et on porte à l'étendage.

Les cotons à mordancer doivent s'imprégner bien également de mordant, ils doivent s'imbiber de suite lorsqu'on les plonge dans l'acétate d'alumine, ne pas présenter de gouttelettes suintant à travers les fibres, lorsqu'on les tord à la cheville (ceci dénoterait un coton gras, mal dégraissé, et une huile mal résinifiée). Ils doivent s'abreuver dans toutes leurs parties, et gonfler à la façon d'une éponge, lorsqu'on les plonge dans le mordant. Dans ces conditions, l'imprégnation est parfaite.

Les eaux acétates d'alumine recueillies de l'essoreuse, retournent aussi aux réservoirs à mordants, comme les bains blancs essorés que nous avons vus précédemment.

Remarque. — Les cotons avant essorage, sont laissés une journée sur les brouettes, de façon que les mordants se répartissent bien dans toute la masse, par capillarité et osmose. Un commencement de décomposition a lieu, et l'alumine en gelée se précipite déjà sur la fibre. On essore et porte à l'étendage, on sèche à l'air et au soleil si possible pendant 24 heures, puis, pendant 12 ou 24 heures, en sécherie à 60° C., bien ventilée et bien aérée. On peut employer pour cette opération les sécheuses mécaniques, dont ci-dessous une vue perspective.

Les cotons ainsi séchés sont laissés quelque temps à l'air, une journée environ, pour qu'ils reprennent leur humidité, ils ne doivent presque plus avoir l'odeur de l'acide acétique.

Dans ces conditions, on les lave à grande eau, à froid, à l'eau courante autant que possible, jusqu'à ce qu'ils soient bien abreuvés, et on les laisse égoutter sans les tordre sur une brouette qui doit les emmener à la teinture.

4° *Teinture.* — La teinture s'effectue sur des barques en bois ou en cuivre, à la main, comme nous l'avons déjà décrit plus haut, ou sur des machines à teindre.

La machine du système Decocq, dans laquelle le bain d'alizarine est constamment agité, offre un grand avantage. Les cotons sont en mouvement perpétuel et agitent le bain d'une façon absolument automatique, de sorte que l'ouvrier n'exerce qu'un travail de surveillance, et peut, pendant l'opération, procéder à l'embâtonnage d'une autre mise, de façon qu'il n'y ait aucune interruption dans le travail.

Chaque machine peut teindre de 50 kilogr. à 100 kilogr. à la fois suivant ses dimensions; mais il est préférable pour la bonne marche de la machine, d'opérer sur 50 k. seulement. On peut faire cinq opérations par jour, de sorte qu'un ouvrier peut teindre d'une façon continue *500 kilos* de coton par journée de travail de 10 heures.

On peut aussi employer avantageusement les machines Fernand Dehaître, dont ci-dessous une vue perspective.

Ces deux machines sont munies de systèmes pouvant lever ou abattre successivement les cotons, à la volonté de l'opérateur, et pour l'introduction, s'il y a lieu, de composés spéciaux dans le bain, pendant l'opération de la teinture.

Opération. — Pour 50 k. de coton, on monte le bain avec 1000 à 1200 lit. d'eau exempte de fer. L'eau employée doit être calcaire et marquer environ 24° hydrotimétrique.

Nous résumons encore ci-dessous la composition d'une eau de source donnant de très bons résultats pour la teinture en alizarine :

1° Degré hydrotimétrique de l'eau pure.	24°,5
2° Degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.....	4°,0
3° Degré de l'eau bouillie (1/2 heure)...	6°,5
4° Degré de l'eau bouillie, précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.....	2°,0

De ces essais on tire :

Carbonate de chaux par litre d'eau :

$$= I + IV - III - II = 16^{\circ} \times 0{,}0103 = 0\,\text{gr.}\,165$$

Sels de chaux solubles :

$$III - IV - 3^{\circ} = 8^{\circ},5 - 3^{\circ} = 5^{\circ},5$$

Acide carbonique :

$$= II + IV = 6^{\circ} \times 5\,\text{c.c.} = 30\,\text{c.c. gazeux par litre.}$$

Sels de magnésie : $(IV = 2^{\circ})$.

$$IV = 2^{\circ}$$

On prépare l'alizarine comme il suit :

Pour 50 k. de coton ; on prend 5 k. à 6 k. d'alizarine pure à 20 % marques n° 1, V extra ou B extra, soit 10 à 12 % d'alizarine à 20 % (du poids du coton). On ajoute 250 cc.³ d'acide acétique blanc commercial à 40 % $C^2H^4O^2$; soit 0,5 % du poids du coton. — On délaye parfaitement l'alizarine et l'acide acétique, le mélange épaissit sensiblement, et forme une pâte bien homogène ; on ajoute ensuite 3 % du poids du coton, de pâte de bioxyde d'étain. — Le mélange bien délayé et bien homogène, on étend avec de l'eau claire et limpide, on verse le tout dans la barque de teinture pleine d'eau, et on agite vivement le bain de façon qu'il ne se dépose pas d'alizarine, et qu'on obtienne une émulsion homogène.

On abat les cotons de suite, et on les manœuvre en lissant vivement pendant 3/4 d'heure environ.

L'acide acétique ajouté à l'alizarine du bain de teinture, maintient le calcaire en dissolution dans l'eau pendant l'opération, et retarde sa combinaison prématurée avec l'alizarine, de façon à empêcher la formation d'un précipité calcaire-alizarine qui se déposerait à la faveur du dégagement d'acide carbonique libre de l'eau, sans concourir à la formation de la laque.

La pâte de bioxyde d'étain entre en combinaison au moment de la formation de la laque alizarate d'alumine pour lui donner plus de vivacité et de feu.

Au début de la teinture, l'alizarine monte en jaune, puis, peu à peu la combinaison se fait légèrement, la nuance rougit et devient rouge feu.

A ce moment, et avant de chauffer, on ajoute 1 lit. 500 de sulforicinate d'ammoniaque (soit 3 % du poids du coton), bien neutre et en émulsion dans l'eau.

On abat les cotons, on les manœuvre vivement en même temps qu'on commence à chauffer doucement.

Le rouge se développe de plus en plus ; toute l'alizarine du bain, à la faveur du sulforicinate d'ammoniaque, s'est précipitée sur les fibres, et à mesure qu'on chauffe, la nuance se fonce de plus en plus et devient grenat foncé. On monte à l'ebullition en 3/4 d'heure et on maintient cette température, environ 1/2 heure. — La nuance s'avive alors de plus en plus et de grenat passe au rouge. — Le bain à ce moment est à peine rosé et la teinture a duré 2 heures en totalité.

Le sulforicinate d'ammoniaque ajouté au bain de teinture, pendant l'opération, a pour but comme nous l'avons vu, de faire tirer l'alizarine complètement, il donne en outre à la laque un brillant et une vivacité plus grande en se combinant pendant sa formation.

Remarque. — L'alizarine sublimée donne en teinture des nuances paraissant moins foncées à égalité de matière colorante employée ; mais, malgré le *vidé* de la nuance, elle est d'une pureté beaucoup plus grande, sans *arrière-ton* brunâtre habituel, que donne l'alizarine ordinaire ; en plus, la solidité des nuances obtenues est beaucoup plus grande, et la laque résiste plus facilement aux hypochlorites.

5° *Vaporisage.* — Lorsque la teinture est terminée, on passe de suite au vaporisage. Quelquefois, on opère auparavant un lavage à l'eau courante bien claire, on essore et sèche. — Les cotons séchés avant vaporisage, se développent mieux ; la vivacité des nuances est plus belle et celles-ci sont plus solides.

D'autres fois on passe les cotons en sulforicinate après teinture, on essore, sèche et on vaporise. La nuance est également plus vive et plus solide.

L'opération du vaporisage a pour but de faire entrer en combinaison la laque complexe d'alizarine calcaire, étain et d'alumine, avec l'huile dont la fibre est imprégnée. Cette laque, sous l'influence de la vapeur d'eau, se dissout et se fond en quelque sorte dans l'huile de la fibre, pour former sur celle-ci un vernis bien lisse et continu. — C'est une sorte de glaçage de la laque d'alumine, par fusion avec l'huile, sous l'influence de la chaleur de vaporisation. — Pour obtenir une nuance bien développée, il faut opérer au moins à la pression de 2 k. pendant 2 heures environ. — Pour cette raison signalée plus haut, les cotons séchés avant vaporisage se développent mieux, car la quantité de chaleur fournie par la vapeur est absorbée uniquement pour la fusion de la laque d'alumine avec l'huile, tandis que lorsque les cotons sont mouillés, une certaine partie de cette quantité de chaleur est employée à vaporiser l'eau dont les cotons sont imprégnés, et est d'un effet inutile pour la fusion de la laque oléo-stanno-alumino-calcaire d'alizarine.

Le vaporisage n'a d'action utile pour le développement de la laque, que lorsque celle-ci est préparée avec une huile bien oxydée ; lorsque l'huile fixée sur les fibres n'est pas « tournante », la laque obtenue n'est aucunement développée. L'huile étant trop fluide, la fusion obtenue est très rapide sous l'influence de la chaleur, et cette dernière ne peut atteindre le degré de température nécessaire à la combinai-

son intime et à la formation du savon alumino-calcaire d'alizarine.

Nous donnons ci-dessous, une vue prespective, et un aperçu d'appareil à vaporiser.

Les cotons disposés sur les bâtons en cuivre, on pose ceux-ci sur les rebords du panier également en cuivre, ils sont alors entrés dans l'autoclave et on opère le vaporisage comme nous l'avons indiqué.

Cet appareil n'est pas le plus pratique à employer, il ne donne qu'un aperçu de la cuve à vaporiser à chariot que nous avons déjà décrite lors de la manutention au vaporisage.

6° Avivage. — L'avivage des cotons teints s'opère sur barque, dans une solution bouillante de savon de Marseille à 10 % de savon, soit 5 k. pour 50 de coton. On savonne fortement pendant une heure environ pour enlever l'excès de corps gras dont les fibres sont toujours imprégnées.

L'excès d'huile, et surtout d'huile non oxydée et grasse, contribue beaucoup à ternir la laque et lui donner une couleur sombre ; un lessivage et un savonnage énergique enlevant cet excès d'huile, celle-ci se dégage peu à peu, et l'éclat de la nuance devient plus beau.

Sa solidité est aussi bonne qu'avant l'avivage ; on termine quelquefois l'avivage par un *rosage* avec savon et sel d'étain, mais la plupart du temps on se contente d'un avivage sur savon simplement. On lave à fond dans une eau douce et tiède, puis dans une eau courante bien limpide qui dégorge complètement la nuance. Les lavages s'exécutant avec succès sur les machines à laver circulaires, système Fernand Dehaitre, dont ci-joint une vue perspective. Après lavage à froid, on essore fortement, on porte à l'étendage au soleil et en sécherie à 60° ou 80° C.

Les cotons bien secs, on les étend finalement à l'air pour leur faire reprendre leur humidité, et on peut les livrer au commerce.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Diazo bleu indigo 3R (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 71.*)

Ce bleu direct pour coton, diazoté et développé au développeur A, donne des nuances plus rougeâtres que les marques M et BR extra (*R. G. M. C.*, 1901, p. 172), mais un peu moins solides à la lumière. Un traitement avec sulfate de cuivre augmente la solidité à la lumière, en verdissant un peu la nuance.

Les nuances diazotées et développées sur pièces se laissent ronger en blanc à l'hydrosulfite NF.

Indigo katiguène RL extra (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 72.*)

Ce nouveau colorant pour coton, très soluble, se prête très bien à la teinture sur cannettes, à la teinture des écheveaux de coton et de lin et des pièces de coton, lin et mi-lin au jigger. Les teintes se rapprochent beaucoup, comme nuance et solidité, de celles que donne la marque R extra (*R. G. M. C.*, 1903, p. 135). Un traitement aux sels métalliques ou le vaporisage donne des nuances plus vives.

La teinture se fait avec :

10 % colorant.
10 — sulfure de sodium crist.
20 — sulfate de soude crist. (10 % calc.)
8 — soude calc.

On peut employer ce colorant pour l'impression du coton, au moyen de rouleaux de cuivre nickelé, avec addition de sulfure de sodium. Les agents oxydants rongent en blanc.

Rhodamine 5G (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 73.*)

Cette rhodamine, dont la nuance est très belle, se fixe au tannin sur tissus ou filés de coton huilé ou non. Elle convient pour la teinture du coton mordancé tannin et émétique et rongé à la soude caustique. Associé au sel d'étain, elle peut servir à faire un enlevage rose sur coton et mi-laine. Elle donne aussi de bons résultats dans l'article mercerisé, les enlevages sur noir d'aniline, etc.

Ce colorant s'applique très bien sur soie, mi-soie et laine et soie en impression, ainsi que sur les articles laine, mi-laine, lin, mi-lin et jute.

Indones immédiats BF et BBF conc. (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n°s 74 et 76.*)

Ces deux marques nouvelles se distinguent par leur nuance bleue verdâtre, analogue à celle de l'indigo, qu'elles imitent bien, soit en clair, soit en moyen et en foncé (*R. G. M. C.*, 1903, p. 247). Les indones conviennent pour la teinture en bourre (appareils mécaniques), en flottes et en pièces (jigger). Outre le sulfure de sodium, le carbonate de soude et le sel marin, le bain de teinture renferme, pour le coton en flottes et en bourre, une certaine quantité de glucose. Dans le cas de la teinture des pièces au jigger, on ajoute au colorant du sulfure de sodium, de la soude caustique, de l'huile pour rouge et du sel marin ou du sulfate de soude. Dans tous

les cas, il est bon, pour que les nuances soient unies, d'éliminer par pression ou par le vide, aussi rapidement que possible, l'excédent de bain que renferme la marchandise, au sortir de la teinture.

La solidité à la lumière est celle des bleus directs, c'est-à-dire ordinaire : au lavage, au soufre, au fer chaud, aux acides, la solidité est bonne.

BLEU CHROMOTROPE A (*Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n° 75.*)

Ce colorant se distingue, comme les marques FB et FLB (*R. G. M. C.*, 1900, p. 65), par une remarquable solidité à la lumière, égale à celle du bleu d'alizarine. La solidité aux acides, aux alcalis, à l'épaillage chimique, au frottement, à la sueur, au décatissage et au repassage, sont très bonnes. La teinture se fait, pour draps par exemple, avec 3 à 5 °/₀ de colorant, et 2 à 3 °/₀ de bichromate de potasse. En ajoutant à la teinture autant d'acide lactique que de bichromate, on rend la nuance plus verte et améliore la solidité au foulon, qui n'est pas bonne en général.

NOIR IMMÉDIAT BRILLANT B (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 77.*)

Ce noir de la série des noirs immédiats se distingue par sa nuance bleuâtre : il se teint avec sulfure de sodium, sel de soude et sel marin, d'après les indications données pour les marques NB et NG (*R. G. M. C.*, 1901, p. 173). Un traitement après teinture avec 3 °/₀ bichromate et 3 °/₀ acide acétique rend la nuance du noir plus bleutée, tandis qu'en traitant avec 1 °/₀ sulfate de cuivre, 2 °/₀ bichromate et 3 °/₀ d'acide acétique, on obtient des noirs-noirs. Après la teinture ou le traitement aux sels métalliques, il faut rincer à fond, en additionnant le dernier bain de rinçage de 3 à 5 gr. acétate de soude par litre.

Pour les filés mercerisés, il arrive qu'on les avive par un passage acide, afin de leur donner le craquant de la soie. On savonne alors comme d'habitude, et on fait passer dans un bain contenant par litre :

10 gr. acide acétique, ou
2 à 3 gr. acide tartrique et
5 à 10 gr. acétate de soude.

NOIR IMMÉDIAT NBB CONC. (*Cassella et Man. lyon.*).

(*Éch. n° 78.*)

Ce noir pour coton s'emploie, comme les marques NB et NG (*R. G. M. C.*, 1901, p. 173), avec à peu près son poids de sulfure de sodium. A la dose de 4 à 6 °/₀, il donne un noir nourri et bien plein, à reflet bleuâtre. Il convient très bien pour la teinture en appareils mécaniques.

NOIRS DIANILE FONCÉS T CONC. ET BT CONC., FF ET TV CONC., ET BR EXTRA-CONC. (*Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 79.*)

Le premier de ces colorants pour coton donne le noir courant à ton neutre, et le second un noir à reflet bleu. Pour 100 k. de marchandise, on emploiera :

3 k. 750 noir.
0 — 500 soude calcinée,
30 — sel marin.

en teignant au bouillant.

La solidité de ces noirs est ordinaire; un traitement avec sulfate de cuivre et bichromate l'augmente. On peut remonter en noir d'aniline avec :

3 k. 500 sel d'aniline.
2 — 350 ac. sulfurique conc.
1 — 500 sulfate de cuivre.
5 — bichromate de potasse.
1 500 lit. eau.

Le bichromate est ajouté en plusieurs parties dans la première demi-heure. On manœuvre 1/2 heure, monte en une autre 1/2 heure à 60° et reste à cette température encore 1/2 heure. Rincer à fond et savonner.

Ces noirs directs pour coton se teignent pour 100 k. coton de la manière suivante :

3 k. 500 noir.
500 gr. soude calcinée.
30 k. sel marin.

La teinture se fait au bouillon.

Pour la teinture en pièces, qui se fait au jigger, on laisse le sel de côté : pour 6 pièces pesant 15 k. et 180 lit. de bain, on prendra :

1 k. 800 noir,
400 gr. soude calc.

La solidité de ces noirs est ordinaire. Un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre bleute la nuance, et en remontant ensuite en noir d'aniline, on obtient des noirs bien pleins.

Ces colorants peuvent être diazotés et développés avec rouge azophore PN : les noirs ainsi obtenus résistent bien au foulon.

VERT FONCÉ IMMÉDIAT B (*Cassella et Man. lyon.*).

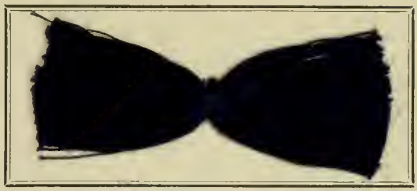
(*Éch. n° 80.*)

Ce colorant soufré s'emploiera, pour la teinture du coton en flottes, de la manière suivante :

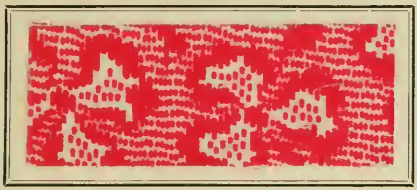
	Nuances claires.	Moyennes.	Foncées.
Vert foncé immédiat B....	8 °/₀	12 °/₀	16 °/₀
Sulfure de sodium crist...	5	7	9
Carbonate de soude calc...	10	10	10
Sulfate de soude calciné par litre.....	10 gr.	15 gr.	20 gr.

La quantité d'eau correspond à environ

N° 71. — **Diazobleu indigo 3 R.** (4 0/0). [*By.*]



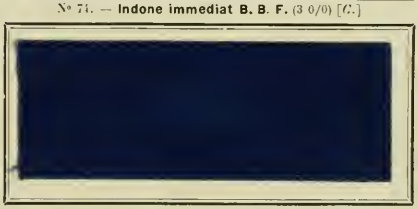
N° 72. — **Indigo Katiguéne R L. extra** (10 0/0) [*By.*]



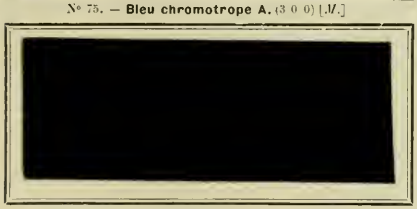
N° 73. — **Rhodamine 5 G.** [*By.*]

N° 74. — **Indone immediat B. B. F.** (3 0/0) [*C.*]

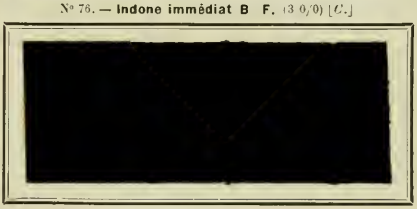
N° 75. — **Bleu chromotrope A.** (3 0 0) [*M.*]



N° 76. — **Indone immédiat B F.** (3 0/0) [*C.*]

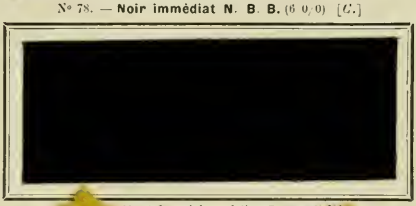


N° 77. — **Noir immediat brillant B.** (9 0/0) [*C.*]

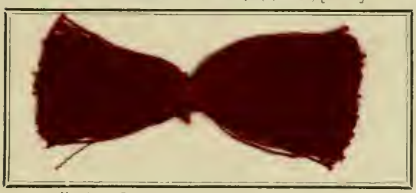


N° 78. — **Noir immédiat N. B. B.** (6 0/0) [*C.*]

N° 79. — **Noir dianile foncé T** (3,50 0 0) [*T. T.*]



Vert foncé immédiat B (8 0/0) [*C.*]



N° 81. — **Bordeaux. Rosenthréne B.** (5 0/0.) diazoté et développé au B.-naphtol [*I. C.*]

N° 82. — **Jaune anthracéne C.** (0,5 0/0) [*By.*]

20 fois le poids du coton. On teint une heure près du bouillon, exprime et rince.

Les pièces se teignent au jigger muni de rouleaux presseurs.

Le traitement aux sels métalliques n'est pas nécessaire; néanmoins, les nuances sont plus foncées et plus bleues par un passage en bain bouillant, renfermant 3 % de bichromate et 3 % d'acide acétique.

La solidité au lavage et aux acides très bonne; celle au soufre et au fer chaud, bonne.

Un remontage en vert brillant, Thioflavine T ou Bleu méthylène, avive les nuances.

BORDEAUX ROSANTHRÈNE B (*Soc. Ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 81.*)

Avec cette nouvelle couleur de la série Rosanthrène (*R. G. M. C.* 1903, p. 168 et 210) le coton se teint avec :

5 % bordeaux.
12 — soude.
30 — sulfate de soude crist.

Bouillir 1 heure, diazoter et développer au β-naphtol.

JAUNE D'ANTHRACÈNE C (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 82.*)

Ce colorant s'emploie dans la teinture grand teint sur laine, comme substitut du bois jaune. On teint soit en bain acide, en chromatant après teinture, soit sur mordant de chrome : dans le premier cas, les nuances sont plus pures. La teinture se fait en présence de sulfate de soude et d'acide acétique.

Dans l'impression du coton, ce colorant jaune donne avec l'acétate de chrome des laques jaunes, bien solides au savon. On peut l'employer également dans l'impression Vigoureux, sur soie et mi-soie (coton et soie).

NOIR IMMÉDIAT SUR COTON EN PIÈCES, AVEC EFFETS DE SOIE MULTICOLORES (*Cassella et Man. lyon.*).

Pour obtenir des effets de soie multicolores dans des tissus de coton mercerisés, on teint d'abord la soie en flottes, avec des colorants supportant le mercerisage et la teinture en noir immédiat, par exemple :

Rouge.....	Rouge foulon G. Primuline, développée au β-naphtol. Écarlates diamine B et 3B
Bordeaux.....	Bordeaux diamine B.
Orange... ...	Orange diamine F.
Jaune...	Jaune diamine GT. Jaune foulon O.
Vert	Vert foulon brillant B.
Bleu	Bleus alcalins. Bleu formyle B. Bleu VB.
Violet... . .	Violet formyle 5B. Violet diamine N.
Brun... .	Bruns nitrazol BD et RD. développés avec nitrazol C.

La soie ainsi teinte est alors tissée avec du coton blanc, qu'on mercerise en pièces et qu'on teint avec Noir immédiat comme suit :

Par litre de bain.....	10 à 20	gr. noir immédiat NF.
	10 20	— sulfure de sodium crist.
	15 30	— colle forte.
	5	— carbonate de soude calc.
	20 30	— sulfate de soude calc.

et on y ajoute en plus :

du poids du tissu.....	8 à 9	% noir immédiat NF.
	8 9	— sulfure de sodium crist.
	12 14	— colle forte.

On entre la marchandise à 40°, teint 3/4 d'heure à 1 heure, exprime fortement et rince plusieurs fois; le dernier bain doit renfermer par litre 5 gr. acétate de soude.

Au lieu de noir immédiat, pour le fond, on pourra employer les bruns, cachous, verts, bleus immédiats, etc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 6 avril 1904.*

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Félix Binder, président, en remplacement du titulaire; Lucien Baumann, Léon Bloch, Alph. Brandt, Georges Forel, Henri Grosheintz, Ernest Keller, Cam. Schön, Henri Schmid, Ang. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Eug. Wild, Louis Zuber, Ferd. Oswald, total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après la correction suivante :

Mordançage. — Étude du mordançage en étain, fer et alumine sur soie. Au lieu de *Koloristische und textilchemische Untersuchung*, mettre : *Beitrage zur Kenntniss der Färbereiprozesse.* — L'étude de M. Heermann sera déposée à la bibliothèque.

Demi-enlevage sur tannate d'antimoine (pli cacheté n° 1309 du 21 décembre 1901, de M. Cam. Favre). M. Alb. Frey présente son rapport suivant :

Messieurs,

L'emploi du sel de soude, recommandé par M. Favre comme demi-rongeant sur tannate d'antimoine teint en couleurs basiques, donne de bons résultats, surtout si les surfaces imprimées ne sont pas trop importantes.

J'ai essayé les différents colorants que M. Fabre indique, et ils ont tous donné des rendements satisfaisants. J'ai eu l'occasion d'imprimer une certaine quantité de pièces avec ce demi-enlevage, et j'ai été content de la régularité de cette fabrication.

M. Ch. Zundel a fait ouvrir, à la séance du mois de janvier 1904, un pli cacheté traitant de demi-rongeant sur tannate d'antimoine teint en couleurs basiques et obtenu par l'emploi de carbonate de soude et autres sels de soude, tels que borate, sulfite, etc. Comme ce pli est daté du 7 mai 1900 et que celui de M. Favre est du 21 décembre 1901, la priorité de cette fabrication revient donc à M. Ch. Zundel; aussi je viens vous prier, Messieurs, de déposer le pli de M. Favre aux archives et de publier le présent rapport au procès-verbal.

Le Comité est d'accord avec les conclusions du rapporteur et le dépôt de ce pli aux archives est prononcé.

Demi-enlevage sur tannin au moyen des borate, sulfite, hyposulfite, carbonate de soude pli cacheté n° 1180 du 7 mai 1900, de M. Ch. Zundel. — Le rapport dont avait été chargé M. Alliston conclut à l'impression au Bulletin du pli de M. Zundel, suivi de ce même rapport. — Adopté.

Perfectionnements en impression. — M. Friedrich Muller mentionne, dans une lettre, différents perfectionnements de son invention et demande à concourir au prix. En même temps, il demande à vendre ses procédés à la Société industrielle. Le Comité charge le secrétaire de lui répondre que la Société industrielle n'achète pas de procédés et l'engage à s'adresser aux fabriques.

Noir d'aniline. — MM. Nœlting et Lehne font don à la Société industrielle de la 2e édition de leur ouvrage sur le *noir d'aniline.* — Le comité charge MM. Félix Binder et Henri Schmid de présenter un rapport sur cet ouvrage.

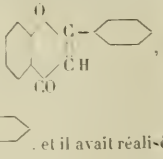
Rouge au tannin. — M. Julien Haas propose de tirer la rhodamine 6G au moyen du tannin-antimoine-titane. La laque ainsi obtenue serait aussi vive que le rouge d'alizarine et posséderait une très grande solidité. L'examen de cette question est renvoyé à M. Edmond Bourcart.

Synthèse des flavonols par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique. — Pli cacheté n° 1427 du 7 novembre 1903, par MM. Kostanecki et Lampe.

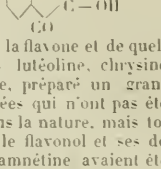
Synthèse de la fisétine. — Pli cacheté n° 1451 du 30 janvier 1904, par MM. Kostanecki, Lampe et Tambor. M. Nœlting, chargé de l'examen de ces deux plis, présente le rapport suivant :

Messieurs,

M. Kostanecki, en commun avec ses élèves, parmi lesquels il y a à mentionner tout particulièrement M. Tambor, actuellement professeur extraordinaire à Berne, continue ses brillantes recherches sur les matières colorantes naturelles. Les deux plis cachetés qu'il a déposés, le premier avec M. Lampe, le second avec MM. Lampe et Tambor, font entrer cette étude dans une phase nouvelle. Jusqu'à présent, M. Kostanecki avait éclairci la constitution des colorant jaunes naturels, il avait établi qu'ils dérivent, soit de la flavone



, soit du flavonol



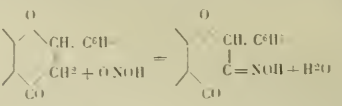
, et il avait réalisé la synthèse de la flavone et de quelques-uns de ses dérivés naturels lutéoline, chrysine, apigénine ; il avait, en outre, préparé un grand nombre de flavones substituées qui n'ont pas été trouvées jusqu'à présent dans la nature, mais toutes ses tentatives pour obtenir le flavonol et ses dérivés fisétine, quercétine, rhamnétine avaient été infructueuses pendant longtemps. Le succès vient maintenant couronner les efforts de cet infatigable chercheur : il a trouvé une méthode générale extrêmement ingénieuse pour obtenir le flavonol et ses produits de substitution, et il a réalisé la synthèse du colorant du bois de fustet, la fisétine. La synthèse des autres colorants de la même famille n'est plus qu'une question de temps.

Je vous propose, Messieurs, de demander la publication des deux plis cachetés en question et d'adresser à M. de Kostanecki et à ses collaborateurs, MM. Lampe et Tambor, les félicitations du comité de chimie.

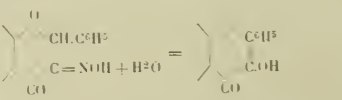
Le comité se range aux vues du rapporteur et décide l'impression des deux plis et du rapport au procès-verbal.

PLI CACHETÉ N° 1427.

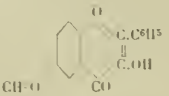
Synthèses des flavonols. — En traitant les flavonones par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, on obtient les isonitrosoflavonones :



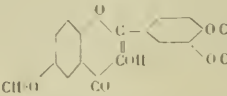
Les isonitrosoflavonones ainsi formées se scindent par ébullition, avec des acides, en hydroxylamine et en flavonols :



Nous avons préparé d'après cette méthode le **2**-méthoxyflavonol et le **2**, **3**, **4**-triméthoxyflavonol :



et le **2**, **3**, **4**-triméthoxyflavonol

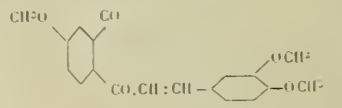


Le **2**-méthoxyflavonol donne, par ébullition avec de l'acide iodhydrique, le **2**-oxyflavonol qui cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres. P. F. 231°.

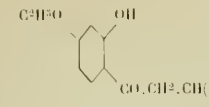
$C^{15}H^{10}O^{4}$. Calculé C : 70,86, H : 3,93
Trouvé C : 71,17, H : 4,17

PLI CACHETÉ N° 1451.

Synthèse de la fisétine. — La **2**-oxy-**4**-éthoxy-**3**, **4**-diméthoxy-chalcone :



décrite par Kostanecki et Rozycki (*Ber.* 32, 2257) donne par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué une substance blanche, probablement le composé suivant :



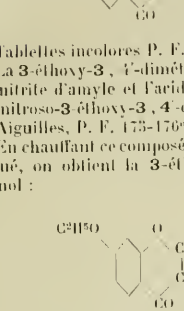
qui par ébullition prolongée avec de l'alcool absolu donne la 3-éthoxy-3, 4-diméthoxyflavonone :

Tablettes incolores P. F. 110°.

La 3-éthoxy-3, 4'-diméthoxyflavonone traitée par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique donne la isonitroso-3-éthoxy-3, 4-diméthoxyflavonone.

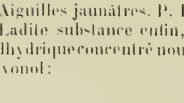
Aiguilles, P. F. 175-176°.

En chauffant ce composé avec de l'acide sulfurique dilué, on obtient la 3-éthoxy-3, 4-diméthoxyflavonol :



Aiguilles jaunâtres. P. F. 193-194° C.

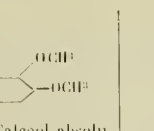
Ladite substance enfin, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré nous a fourni le 3, 3, 4-trioxyflavonol :



qui est identique à la fisétine décrite par M. Schmidt (*Ber.*, 19, 1734).

M. Nœlting remet en même temps un autre travail de MM. Kostanecki, Lampe et Tambor sur *la synthèse de la quercétine*. Les auteurs ont réussi à réaliser cette synthèse au moyen de la méthode générale de M. Kostanecki, indiquée dans le travail précédent.

Le point de départ est l'aldéhyde vératrique et l'éther diméthylique de la phloroacétophénone qu'on chauffe en présence de soude caustique concentrée. La 2-oxy-4, 6', 3, 4-tétraméthoxychalcone ainsi obtenue est chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué. Il y a transformation moléculaire et formation de 1.3.3.4-tétraméthoxy-flavonone Cette dernière est chauffée avec l'acide iodhydrique concentré et versée ensuite dans une solution de bisulfite de soude. Puis on additionne d'eau bouillante, et la quercétine se sépare. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune-citron fondant à 313-314° C. Elle donne toutes les réactions de la quercétine naturelle, et il n'y a pas de doute sur l'identité des deux produits.



Le Comité vote l'impression de ce travail du plus haut intérêt, et par lequel les auteurs ont fait faire à la science un pas de plus dans le mystérieux laboratoire de la nature.

Sulforicinates. — Une lettre de MM. Steiner et C°, à Church, en réponse à une demande faite par la Société industrielle, et concernant l'origine de l'emploi des sulforicinates pour la teinture en rouge turc, sera remise à la commission de l'huile pour rouge.

Sur la proposition de M. Félix Binder, M. Charles Zundel est nommé membre du comité.

Sur la proposition de M. Ferd. Oswald, le comité demande à la Société industrielle de souscrire à un abonnement de la *Textil und Färberei-Zeitung* de M. A. Buntrock.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN — *Séance du 15 avril 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents : MM. E. Blondel, Balanche, Buguet, Broc, Calligé, A. Dubosc, Gasly, Gascard père, Justin-Mueller, Houzeau, Kohn, Kœchlin, Laboureur, Le Roy, Lancesseur, V. Michel, Mazure fils, O. Picquet et Reber.

MM. E. Nœlting et A. Lehne offrent à la Société leur ouvrage : *Sur le noir d'aniline*. Le Comité charge MM. O. Picquet et A. Dubosc de l'examen de cet ouvrage et adresse ses remerciments aux auteurs.

Communication sur la synthèse du camphre. — M. A. Dubosc parle des travaux qui ont été faits jusqu'à présent, puis d'une synthèse faite par lui en collaboration avec M. O. Picquet. Une discussion générale suit cette communication.

Action du temps sur du tournesol à réaction acide. — M. O. Picquet présente au Comité un livre de Runge datant de 1836, dans lequel se trouve un échantillon de papier tournesol bleu et un échantillon de papier tournesol rouge. Il est très curieux de constater que le tournesol rouge a très bien résisté, tandis que le tournesol bleu a complètement disparu.

Réaction de l'acide sulfureux sur du chromate de potasse. — M. O. Picquet fait voir des échantillons par lesquels Runge signalait déjà en 1836, dans ce même livre, cette réaction. M. R. Kœchlin fait observer que dans ce même livre également il est traité de la préparation des sulfoléates.

Appareil électrique à produire de l'ozone. — MM. Houzeau et A. Le Roy présentent, en l'expérimentant, un ozoneur électrique construit par M. Legros à Fécamp, destiné à l'usage médical. M. Le Roy fera une note à ce sujet dont le Comité demande la lecture en séance générale et l'impression au bulletin avec tirage à part de cinquante exemplaires pour les auteurs.

Emploi de l'hydrosulfite pour éviter le dégorgeage pendant les opérations de savonnage et du dégraissage

soit foulage. — M. Justin Mueller entretient le Comité du brevet français n° 336113 (1) concernant l'addition d'hydrosulfite : 1° Au bain de soude pour le dégraissage avant le foulage des tissus de laine nouveautés ;

2° Au bain de savon de foulage ;

3° Au bain de savonnage des tissus imprimés, à fond blanc. Le but de l'hydrosulfite, dans ces opérations, est de décolorer les particules de colorant qui se détachent des parties teintes ou imprimées et de les détruire avant qu'elles aient le temps de teinter les parties blanches. Les proportions d'hydrosulfite à ajouter à ces divers bains dépendent de la résistance à l'hydrosulfite des colorants à traiter; elles varient entre 0,5 et 2 lit. d'hydrosulfite à 20° B. Dans la discussion, suivant cette communication, il est rappelé que l'emploi de l'hydrosulfite formaldéhyde présenté à la Société industrielle de Mulhouse pour nettoyer les blancs de tissus imprimés en rouge Para, en plaquant une solution d'hydrosulfite-formol et en passant ensuite au Matther-Platt, a une certaine analogie avec le brevet français n° 336113.

Réponse aux questions de la boite aux lettres. — M. A. Dubosc indique que les divers emplois des chlorures métalliques se trouvent dans l'ouvrage sur les apprêts de Dépierre.

M. A. Dubosc dit que, concernant les soudures autogènes, un travail sur ce sujet de M. Gall a été publié dans nos bulletins à la suite du Congrès des Sociétés industrielles qui s'est tenu à Rouen en 1901.

M. Justin Mueller signale en réponse de la question : Peut-on faire perdre à la laine la faculté de se feutrer sans nuire à son aspect ni à la solidité de la fibre ? — que les hypochlorites sont employés à cet effet et qu'une laine chlorée perd, si elle l'est suffisamment, la faculté de se feutrer.

Épreuves des procès-verbaux. Sur la proposition de M. A. Dubosc, le Comité demande qu'il soit tiré assez d'exemplaires pour qu'on puisse en envoyer, outre aux principaux périodiques, aux membres du Comité. L'épreuve serait jointe au bulletin de convocation du Comité.

La séance est levée à 6 heures 45.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

ALDÉHYDE *o.*-NITROBENZOIQUE Produit de combinaison de l'[illegible] avec le phénol, en présence d'acide chlorhydrique, par MM. **A. GUYOT** et **A. HALLER** *Bull. Soc. Chim.*, 1904, p. 530.

En condensant les aldéhydes benzoïques avec de la diméthylaniline, en présence d'un déshydratant (qui peut être l'acide chlorhydrique), on obtient les leuco-dérivés des verts malachites (ordinaires, nitrés, etc.). Le vert malachite se forme aussi par l'action du trichlorure de benzyle sur la diméthylaniline : en substituant à celle-ci un phénol, il se forme une benzéine, dont la plus simple est la benzaurine.

En faisant réagir au bain-marie 5 gr. aldéhyde *o.*-nitrobenzoïque dissous dans 4 gr. phénol et 25 c. c. acide acétique cristallisable, et 5 gr. HCl pendant 3 heures, on obtient des cristaux dont la constitution correspond à l'équation :

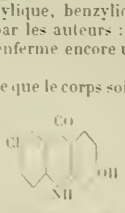
$$C^6H^4\begin{matrix}NO^2\\CHO\end{matrix} + C^6H^5.OH + HCl = C^{13}H^8NO^2Cl + H^2O$$

Le corps n'est pas la benzaurine *o.*-nitrée. Il est soluble dans l'alcool en jaune : une goutte d'alcali ajouté à la solution alcoolique donne une magnifique fluorescence verte, que ne manifestent pas les solutions aqueuses alcalines du produit.

Les liqueurs alcooliques, additionnées d'une solution de nitrate d'argent dans l'alcool, puis d'une goutte d'ammoniaque, donnent un abondant précipité cristallin, rouge-vermillon, très caractéristique.

Les éthers méthylique, benzylique et benzoïque, ont été préparés par les auteurs : c'est une preuve que la molécule renferme encore une fonction phénolique.

Il pourrait se faire que le corps soit une oxyacridone chlorée :



(1) Voir R. G. M. C., n° 89, p. 165.

Le nouveau composé n'a pu être obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le *m.*-nitrophénol en présence de HCl, non plus qu'en faisant réagir sur le phénol en solution acétique l'acide orthonitrosobenzoïque et HCl. On peut conclure du dernier résultat que dans la préparation l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque ne se transpose pas en acide *o.*-nitrosobenzoïque. R.

CHLORHYDRATE D'ANILINE (Nouveau), par M. **F. SÉLIVANO** *J. Soc. Chim. russe*, t. **35**, p. 436.

Ce chlorhydrate ne renferme que la moitié de la quantité d'acide chlorhydrique du sel normal et a pour composition $2\ C^6H^5NH^2.HCl$. On l'obtient en évaporant sur la chaux une solution d'aniline dans la solution aqueuse du chlorhydrate ordinaire. Si l'on fait un mélange du nouveau sel et du sel ordinaire, le premier seul cristallise. Il se présente sous forme de longues aiguilles incolores, facilement solubles dans l'eau, qui s'effleurissent à l'air ou en présence d'acide sulfurique, en laissant du chlorhydrate ordinaire en poudre. L'alcool, l'éther, etc., entraînent la même décomposition.

Les acides bromhydrique, iodhydrique, nitrique, sulfurique, oxalique, ne donnent pas de sels analogues avec l'aniline. Les toluidines, diphénylamine, méthylaniline, diméthylaniline ne donnent que les sels normaux.

L'existence du nouveau chlorhydrate d'aniline concorde avec le fait pratique de la dissolution possible de 100 gr. d'aniline dans 60 gr. d'acide chlorhydrique à 21° B. R.

AMINO et AMINOHYDROXYDIPHÉNYLAMINES, par MM. **R. GNEHM** et **H. BOTS** *J. für prakt. Chemie*, 1904, p. 161.

La diméthyl-*p.*-amino-*p.*-hydroxydiphénylamine peut se préparer soit en faisant réagir la diméthyl-*p.*-phénylène diamine sur l'hydroquinone, soit en réduisant l'indophénol correspondant au moyen du zinc en poudre et de l'acide acétique. On peut obtenir les dérivés dibenzoylés et diacétylés et combiner le corps à une molécule d'iodure alcoolique. En nitrant

le composé diacétylé, on arrive à un dérivé tétranitré.

En fondant la diméthyl-*p*.-amino-*p*.-hydroxydiphénylamine avec un polysulfure de sodium à 110°, pendant 24 heures, on obtient le leuco-dérivé d'un colorant sulfuré bleu. On l'isole par dissolution de la masse dans l'acide acétique étendu, filtration, alcalinisation par la soude caustique, oxydation par un courant d'air et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Le colorant a pour formule $C^{14}H^{12}N^2S^4O^2$: il s'unit à une molécule de bisulfite de soude, et la combinaison se présente sous forme d'aiguilles jaune-orange. Par l'action du sel d'étain et de l'anhydride acétique, le colorant sulfuré est transformé en dérivé tétracétylé du leuco-dérivé ; mais l'ébullition de ce dernier avec de la soude caustique régénère la matière colorante.

La *p*.-aminotolyl-*p*.-hydroxydiphénylamine se prépare par réduction (au moyen du sulfure de sodium) de l'indophénol obtenu avec l'*o*.-toluidine et le *p*.-aminophénol. Le dérivé sulfoné de la diméthyl-*p*.-amino-*p*.-hydroxydiphénylamine s'obtient en oxydant un mélange moléculé à molécule d'acide diméthyl-*p*.-phénylènediamine sulfonique et de *p*.-aminophénol et en réduisant ensuite par l'hydrogène sulfuré. R.

INDICATEUR (Nouvel dérivé de la *m*.-toluidine, par MM. **J. TROGER** et **W. HILLE** (*J. für prakt. Chemie*, 1903, p. 297).

Une solution du diazoïque de la *m*.-toluidine, ne renfermant pas un grand excès d'acide, traitée par l'acide sulfureux, laisse déposer un précipité rouge. Ce corps est un dérivé sulfoné, qu'on purifie en le transformant en sel de potassium peu soluble dans l'eau, au moyen de l'acétate de potassium. Ce sel séché, puis traité par l'acide chlorhydrique étendu, donne l'acide en aiguilles rouge, violet foncé à reflets verdâtres.

Le sel de potassium de cet acide ne vire pas avec les acides carbonique, acétique, sulfhydrique, etc., et se comporte comme l'hélianthine. Sa solution aqueuse d'un jaune clair vire au rouge-sang par une trace d'acide minéral. R.

ACIDES AMINONAPHTOLSULFONIQUES Dérivés diazoaminés des, par M. **L. PAUL** (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1904, p. 363).

En ajoutant au dérivé tétrazoïque de la toluidine une solution de 1 molécule d'acide aminonaphtoldisulfonique (sel H), il se forme un produit intermédiaire, qui, traité par une solution du diazoïque de la *p*.-nitraniline, donne un précipité rouge bleuâtre ayant la composition suivante :

$$CIN : N.C^6H^4.C^6H^4.N : N.NH.C^{10}H^{3}(OH\ SO^3H)^2.p.NA$$

p.-NA représentant le diazo de la *p*.-nitraniline.

Ce corps, en présence d'une solution concentrée de salicylate ou de phénolate de sodium, se décompose, et l'on obtient un mélange du colorant monoazoïque provenant de l'action du *p*.-nitrodiazobenzène sur l'acide H, et du produit intermédiaire, provenant du tétrazoditolyle réagissant sur l'acide salicylique ou le phénol. On voit donc que le produit intermédiaire indiqué plus haut est un véritable dérivé diazoaminé. Ce corps, traité par un grand excès d'eau, ne dégage pas d'azote : il se forme probablement un dérivé par condensation interne.

Le sel de sodium de l'acide aminonaphtol sulfonique γ, traité par le diazoïque de la toluidine, ne donne qu'une faible quantité de produit intermédiaire. L'acide β-naphtoldisulfonique G, traité de même, donne un nouveau produit intermédiaire, qui, traité par un alcali, donne le composé rouge déjà connu. R.

ACIDE CARBONIQUE (Action de l') sur les solutions de nitrite de sodium (1), par MM. **C. MARIE** et **R. MARQUIS** (*Compt. Rendus*, 1904, p. 694).

Pour montrer que l'acide carbonique met de l'acide nitreux en liberté, les auteurs ont remplacé l'iodure de potassium et l'empois d'amidon par une solution aqueuse d'un mélange de β-naphtylamine et d'acide sulfanilique, qu'on décolore si c'est nécessaire avec du zinc. Cette solution est colorée en rouge par une trace d'acide azoteux et donne un précipité rouge de colorant azoïque avec une quantité un peu plus grande d'acide azoteux.

Ce réactif, remplaçant l'iodure et l'empois d'amidon, a donné les mêmes résultats dans la série d'essais qui a fait l'objet de communications antérieures. R.

HYDRAZOBENZÈNE (Transformation de l' en benzidine, par MM. **HOLLEMANN** et **POTER VAN LOON** (*Journ. Soc. of Chem. Ind.*, 1904, p. 366).

Les auteurs ont examiné quantitativement la transformation de l'hydrazobenzène en benzidine et diphényline (*p*.-*p*.- et *o*.-*p*.-diaminodiphényle). A la température ordinaire, 84 % de l'hydrazobenzène sont convertis en benzidine au moyen de l'acide chlorhydrique N/10 et 90 % au moyen des acides chlorhydrique ou bromhydrique N/1.

A 100° C. les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique et bromhydrique N/1 transforment en benzidine 66,4 — 67,3 — 63,1 et 65,8 % de l'hydrazobenzène.

A 25° la vitesse de la réaction augmente, mais plus rapidement que la concentration de l'acide. La marche de la réaction est modifiée par l'emploi d'un dissolvant. Par exemple, si l'hydrazobenzène est employé en solution dans l'alcool éthylique ou méthylique, la proportion de benzidine produite est plus faible et celle de diphényline plus grande. (*Konink. Akad. Wetenschappen*, Amsterdam.) R.

BLANCHIMENT

SOIE (Dégommage de la), par M. **G. HURST** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1904, p. 95.)

L'auteur rappelle en détails le procédé publié par Macquer en 1768, qui consiste à traiter, dans une chaudière en cuivre, les écheveaux de soie par une dissolution de savon, au-dessous de la température d'ébullition, en les lissant, puis à les enfermer dans des sacs ou *poches* en toile et à les soumettre à l'action du savon à l'ébullition.

Ce procédé n'a presque pas changé ; le savon est resté comme base du dégommage. La vapeur a été substituée au chauffage à feu nu et des cuves en bois rectangulaires ont remplacé les chaudières rondes en cuivre.

Le procédé n'est pourtant pas irréprochable. Dans la première opération, si la liqueur arrive à l'ébullition, la soie s'emmêle et devient duveteuse. Il faut faire grande attention de lisser bien également, sans quoi le grès n'est pas éliminé par endroits. Dans la deuxième opération, les matteaux de soie enfermés

(1) Voir. *R. G. M. C.*, 1904, p. 149.

dans des sacs peuvent très bien ne pas recevoir d'une manière uniforme l'action du savon.

Il y aurait donc lieu de modifier le traitement au point de vue mécanique et au point de vue chimique.

La soie ne doit pas être abîmée et le grès doit être parfaitement éliminé. On peut arriver à ces résultats avec des appareils mécaniques, celui de Klauder-Weldon, par exemple, où les écheveaux se meuvent à l'état tendu dans la solution de savon. Un autre type d'appareil est celui d'Obermaier, où la soie est maintenue immobile, la solution de savon circulant au travers.

Un point à ne pas oublier, c'est que l'opération doit se faire au-dessous de la température d'ébullition. L'eau bouillante a certainement de l'influence sur les propriétés physiques de la fibre de la soie, qui tend à prendre à cette température une raideur et une structure qu'elle conserve à froid, et à devenir cassante. Plus basse est la température à laquelle on travaille la soie, et meilleure est celle-ci. Un autre point important à considérer est le volume sous lequel les liqueurs sont employées : plus il est petit, et plus la solution de savon peut être forte. On peut arriver ainsi à diminuer la durée des opérations, la consommation de vapeur et le volume des eaux résiduelles.

Les améliorations chimiques à introduire dans le procédé de dégommage de la soie n'ont pas un vaste champ. Les succédanés du savon, qu'on pourrait employer, ne doivent pas être alcalins. Les alcalis caustiques très étendus enlèveraient facilement le grès, mais ils attaquent la fibroïne, en lui enlevant de sa solidité et de son brillant. L'ammoniaque n'a pas les mêmes inconvénients ; vu son prix, il n'y a pas d'avantage à l'employer. Pourtant un trempage préliminaire de la soie en ammoniaque très étendue ramollit le grès et diminue la durée du décreusage.

Les carbonates de soude et de potasse sont de bons agents de dégommage, mais ils sont trop alcalins pour pouvoir être employés sans danger, surtout à l'ébullition. L'emploi du carbonate de soude est moins coûteux que celui du savon. Le borate et le phosphate de soude ont une réaction alcaline et enlèvent le grès à la soie, mais un peu plus lentement que le savon. Un mélange de phosphate et de carbonate de soude donne de bons résultats et donne une économie d'argent et de temps.

Ris-Kummer, de Bâle, a breveté un procédé de traitement de la soie grège par la formaldéhyde. D'après l'auteur, l'inconvénient de cette méthode est de durcir la laine et de lui enlever de son brillant. Par contre, il est certain que la soie traitée ainsi ne perd plus au décreusage que 10 % de son poids, tandis que la perte est ordinairement de 25 %.

L'auteur n'a pas essayé l'action du silicate de soude pour le dégommage, mais il ne le croit pas convenable, car la silice qui se sépare peut donner de la rudesse à la soie.

Quant aux taches qui se produisent sur la soie, quand on se sert d'eau dure, le seul remède consiste à corriger l'eau au préalable. Les soies sauvages écrues, comme les Tussah, renferment souvent de la chaux. Il est bon de les traiter tout d'abord par de l'acide chlorhydrique étendu. R.

TEINTURE

TEINTURE des cuirs de veau, chèvre et mouton (*Dyer and Calico Printer*, 1904, p. 47).

La graisse et le tannin en excès sont éliminés par un foulon de 20 à 30 minutes dans une solution tiède de carbonate de soude à 1/2 %. On passe ensuite à la température ordinaire 5 minutes en acide sulfurique coupé de 60 fois son poids d'eau, et on lave bien ensuite. Ce dernier traitement peut être épargné dans le cas de teintures foncées. La teinture se fait en couleurs basiques ou acides.

Pour les couleurs basiques, on prépare une dissolution du colorant dans l'eau additionnée d'acide acétique, et on en imprègne le cuir à la brosse, ou bien on l'y plonge à 25-50°. Le contact est de 6 à 8 minutes, ou plus long, si c'est nécessaire. On emploie généralement deux bains successifs, le premier faible, le second plus concentré. Après la teinture, on rince à froid et sèche au séchoir chauffé. On frotte ensuite le cuir avec de l'huile de lin ou du blanc d'œufs. Souvent le cuir prend un aspect mordoré, qu'il faut faire disparaître avec de l'acide acétique étendu. Pour renforcer les nuances, on se sert d'acétate de fer ou de bichromate de potasse. Si le cuir est dur et ne prend pas bien la couleur, on le traite d'abord par l'émétique, l'ammoniaque ou le borax. Ce dernier est excellent pour le cuir de chèvre dur : il enlève la graisse et assouplit le cuir. La graisse peut aussi être éliminée par la benzine ou le tétrachlorure de carbone.

Pour les couleurs acides on fait un bain renfermant 1/2 litre d'acide sulfurique concentré pour environ 700 litres, et on teint à 55°. Les couleurs doivent être employées séparément, l'une après l'autre, et non mélangées, si l'on veut obtenir des nuances bien égales. D'après *Färber und Wascher*. R.

POLYGLUCOSIDE DE ZINC pour augmenter la solidité à la lumière des colorants basiques, par MM. **H. PEARSON** et **A.-C. WILKINSON** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1904, p. 100).

Un composé de zinc, de soude et de glucose a été préconisé par M. v. Grabowski, comme devant augmenter considérablement la solidité à la lumière des colorants basiques. Les auteurs ont cherché à vérifier le bien fondé de cette assertion.

Ils ont ajouté à 150 gr. de sirop de glucose concentré 20 gr. de chlorure de zinc à 63° B., et trituré le mélange dans un mortier. Puis 28 gr. de soude caustique à 35° B. furent ajoutés peu à peu ; quelques gouttes de soude en excès servirent à rendre la préparation légèrement alcaline. Le produit final était une masse épaisse, homogène.

De petits échantillons de coton mercerisé, mordancés en tannin et émétique, et teints avec 50 colorants basiques, furent plongés dans une solution à 50 % du produit en question et séchés sans être lavés.

Les échantillons ainsi traités et des échantillons témoins furent exposés à la lumière du 31 octobre 1903 au 18 janvier 1904, soit 11 semaines ; puis soumis à l'action du soleil pendant 35 heures et 35 minutes, se décomposant ainsi :

1re semaine	9 h.	15 m.
2e —	6 —	15 —
3e —	9 —	5 —
4e —	3 —	15 —
5e —	0 —	15 —
6e —	0 —	0 —
7e —	7 —	30 —

Des 50 couleurs employées, 15 seulement manifestent une action appréciable du polyglucoside. Elles se répartissent ainsi :

1° Couleurs pour lesquelles le traitement témoigne une supériorité la première semaine, mais qui se comportent après la troisième de la même manière, qu'il y ait eu traitement ou non : Magenta, vert benzal, vert de Chine, vert-diazine, vert-émeraude, vert impérial, sétocyanine ;

2° Couleurs ayant donné de meilleurs résultats avec le traitement au polyglucoside à la fin de la onzième semaine : violet crésyl solide, violet neutre, violamine, brun d'aniline.

3° Couleurs moins solides avec que sans traitement : écarlate neutre, rouge neutre, bleu crésyl, bleu métamine. R.

TEINTURE de la paille et du ligneux *Dyer and Calico Printer*, 1904, p. 23, 42 et 53).

Le fabricant de chapeaux de couleur peut tresser les chapeaux avec de la paille non teinte et teindre après coup ; ou teindre d'abord et tresser ensuite : cette seconde méthode est préférable, car on ne risque pas, avec elle, d'abîmer la forme des chapeaux.

Généralement, on ne donne pas de préparation avant la teinture. Pour les nuances foncées, il faut faire bouillir la marchandise dans l'eau pendant une heure, de manière qu'elle soit bien humectée, et on l'égoutte bien. L'addition d'un peu de crème de tartre ou d'oxalate d'ammoniaque améliore sa qualité, mais il faut éviter l'emploi des alcalis, à cause de la difficulté que l'on a à les éliminer complètement, circonstance dont la teinture peut se ressentir.

La paille et les fibres végétales renferment souvent un peu de matières tannantes. L'ébullition avec les alcalis décompose celles-ci, en donnant naissance à des corps bruns, qui deviennent plus foncés encore à l'air. C'est ce qui arrive souvent quand on traite la marchandise à chaud par la soude ou la potasse caustiques ou carbonatées, et, malheureusement, il est très difficile de faire disparaître la coloration produite.

S'il y a nécessité de blanchir la matière, on peut employer un ou deux procédés qui donnent un blanc crème suffisant. Le premier consiste à soufrer, comme pour la laine ou la soie, au moyen de vapeurs d'acide sulfureux, qui se dégagent dans une pièce spéciale ; mais il y a souvent des taches jaunes dans la paille, que le soufrage ne fait pas disparaître. La marchandise ne doit pas être sèche, mais légèrement humide, de manière à mieux absorber l'acide sulfureux.

Le second procédé est celui à l'eau oxygénée. On passe d'abord en bain bouillant à 30 gr. de crème de tartre par litre ; puis on étend de l'eau oxygénée du commerce de 4 fois son volume d'eau, et ajoute par litre du mélange 12 gr. d'acide oxalique et 12 gr. d'acide tartrique. On chauffe à 65° et y plonge la paille pendant 6 à 8 heures, ou la nuit entière ; on chauffe alors doucement jusqu'à 80°, reste 4 heures à cette température, et monte à l'ébullition, qu'on maintient 2 heures.

Certains fabricants se servent du chlore comme agent de blanchiment. Pour 100 kil. de marchandise, on prend 2 kil. 1/2 de carbonate de soude et fait bouillir 1 heure avec une quantité d'eau convenable. On rince et plonge ensuite pendant 1 heure dans un bain de chlorure de chaux, monté avec 2 à 3 kil. de ce corps. Puis on passe pendant 1 heure dans de l'acide chlorhydrique à 1° B., rince et sèche.

L'inconvénient de ce procédé est de jaunir la paille, si le chlorure de chaux est pris en excès ; on risque, de plus, d'affaiblir la paille.

La paille blanchie est prête pour la teinture, sans autre traitement. Si elle n'a pas subi de blanchiment, il faut la passer en cristaux de soude à 20 gr. par litre, au bouillon.

On rince et passe en acide oxalique à 3 %, à chaud, et lave avant la teinture : au lieu d'acide oxalique, on peut employer de l'acide acétique.

Le noir est une des nuances le plus demandées. Le Noir jute (Cassella) teint bien : il en faut 6 kil. pour 100 kil. de paille. Il faut citer encore le Noir paille FF (Holliday), le Noir cuir V et le Noir jute B (Bayer). On teint avec addition de sulfate de soude. On prendra, par exemple, 7 kil de Noir direct conc. E (Bayer) et 10 kil. de ce sel et teindra 1 heure au bouillon ; puis on passera dans un bain renfermant 1 kil. de Noir cuir T. Le noir ainsi obtenu est beau et solide.

On peut employer le campêche pour le noir. A cet effet, dans 36 lit. d'eau bouillante, on met 900 gr. de sulfate de cuivre et 325 gr. de verdet, et on y manœuvre les chapeaux 1 heure au bouillon. Puis on prépare un bain de teinture avec 1 kil. campêche et 1 kil. myrabolam dans 36 lit. d'eau : les chapeaux y restent 1 heure, au bouillon.

Le noir obtenu est généralement un noir noir ; s'il est trop bleuâtre, on ajoutera un peu de fustet. Si le noir n'était pas assez plein, on recommencerait la série des opérations indiquées (passage en sel de cuivre, teinture).

Le bleu à nuance verdâtre peut être obtenu avec le Bleu alcalin 6 B (Cassella), 1 kil. à 1 kil. 1/2 pour 100 kil. de marchandise. Avec les bleus alcalins, il ne faut pas traiter la paille par les acides avant la teinture : au contraire, on ajoutera 2 kil. de borax au bain de teinture, sortira la marchandise au bout de 1 heure et la passera en acide sulfurique à 2 %.

Un bleu marine foncé est obtenu avec 3 kil. d'Indazine M (Cassella). Des bleus foncés sont produits avec 3 kil. de Bleu nouveau B ou de Bleu neutre B, ou avec 2 kil. de Bleu méthylène nouveau N (Cassella).

Un bleu ciel pâle correspond à 500 gr. de Bleu coton V (Bayer). Avec 1 kil. de Violet acide 10 B de la même maison, on obtient un bleu plus foncé et plus rouge. On citera encore les Bleus marine R et DR, employés à raison de 2 kil. pour 100 kil. de marchandise. Un bleu turquoise se teindra avec 1 kil. à 1 kil. 1/2 de Bleu turquoise BB (Bayer). On joindra à ces bleus, le Bleu victoria nouveau B et le Bleu indigo B (Holliday).

Pour jaunes, on teindra avec 2 kil. Auramine II. Le Jaune soie (Holliday), employé avec acide acétique, donne un jaune plus orangé. Les Jaunes indiens G et R (Cassella), en bain légèrement acide, à la dose de 2 kil., donnent de beaux jaunes. La Thioflavine T (Cassella), à la dose de 1 kil., donne un jaune verdâtre.

Pour les rouges, on emploiera 1 kil. de Violet rhoduline ou d'Azo Eosine (Bayer), la Roccelline ou le Rouge russe B (Cassella) à la dose de 2 kil. On peut employer aussi les Rhodamines et les Safranines, les Crocéines, etc.

Pour oranges, on citera la Chrysoïdine Y et l'Orange G (Holliday). Le Jaune pour cuir GG (Bayer) donne un jaune brunâtre. On citera encore l'Orange ENZ, l'Orange tannin R et la Phosphine G nouvelle (Cassella).

Pour verts, on emploiera 2 kil. 1/2 Vert acide solide BN ou 1 kil. 1/2 Vert brillant B, ou le Vert acide

extra conc. (Cassella). Pour les verts à nuance bleuatre, il convient d'user du Bleu turquoise G en bain simple ou du Benzo vert G (Bayer) en présence du sulfate de soude.

Un vert-bronze est donné par un mélange de 2 kil. Jaune pour soie et 1 kil. Violet acide IV (Holliday), en bain légèrement acide.

Le brun sur paille se fait avec un mélange de 2,5 parties de Jaune indien G, 7 de Brun acide et 16 de Vert acide 3B (Bayer). On peut aussi employer 3 parties Brun Bismarck, 1/4 Vert impérial G et 1 1/2 Auramine II, en bain neutre.

Le bronze pourra se faire avec 2 parties Orange tannin R, 2 Thioflavine T et 1 de Bleu nouveau B (Cassella) sur bain neutre.

Le marron foncé s'obtient avec 1 partie Safranine prima (Holliday), 2 Auramine II et 1 Bleu nouveau D.

En combinant, d'après les exemples précités, les matières colorantes, on produira toutes les nuances voulues.

Les couleurs basiques prennent le plus facilement sur la paille et donnent les nuances les plus pleines; mais la résistance à la lumière est mauvaise. Les couleurs acides sont d'un emploi moins facile, mais sont plus solides à la lumière.

Les cuves de teinture doivent être chauffées avec des tuyaux de vapeur. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un appareil clos du type Obermaier, où le bain de matière colorante circule sous l'action d'une pompe centrifuge. R.

FIBRES TEXTILES (Note sur la nature des). Contribution à l'étude des phénomènes de teinture directe et du feutrage de la laine, par M. **Ed. JUSTIN-MUELLER** *Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*, janvier 1904.

Depuis quelque temps, les vues sur la nature des fibres textiles tendent à prendre une orientation nouvelle. Jusqu'à ce moment, nous considérions que chaque espèce de fibre avait une nature différente, tandis que la théorie que nous allons exposer les ramène toutes, leur constitution chimique intérieure exceptée, à une nature analogue.

Les lois générales de la chimie actuelle s'appliquent aux corps cristallisables ou à ceux permettant de déterminer leurs poids moléculaires à l'état gazeux et dont les solutions, soumises à la dialyse, ont une pression osmotique bien définie. Ces corps sont désignés sous la dénomination générique de « cristalloïdes ». Les corps non cristallisables de composition complexe ne pouvant pas être obtenus à l'état gazeux sans se décomposer et dont les solutions, si nous pouvons en obtenir, n'ont pas, ou qu'une faible pression osmotique lorsque nous les soumettons à la dyalyse, échappent à ces lois.

Nous pouvons bien en déterminer une formule générale ou approximativement générale, mais nous ne pouvons pas déterminer dans quels groupements se trouvent les atomes dans ces corps; nous ne pouvons pas en établir les formules stéréochimiques. Ces corps : 1° Absorbent de l'eau sans que nous puissions déterminer si cette eau est chimiquement combinée ou simplement absorbée. Comme cette eau n'est pas combinée par proportions, nous devons la considérer comme absorbée, il n'y a du reste pas de distinction bien nette à établir entre de l'eau chimiquement combinée et l'eau absorbée.

2° Ils gonflent sous l'influence de certains liquides et prennent alors un aspect gélatineux ; par l'action trop énergique de ces liquides, ils sont souvent décomposés ;

3° Ils reçoivent facilement à l'état gonflé ou humide des corps étrangers dans leur sein, qu'ils retiennent avec plus ou moins d'énergie, faisant supposer qu'il y ait eu combinaison chimique, alors qu'en réalité il n'y a eu qu'absorption. Pour distinguer ces corps des cristalloïdes, on leur a donné, vu leur état gélatineux sous certaines conditions, le nom générique de *colloïdes*.

De tels corps sont avant tout les albumines, les colles animales, la fécule, l'amidon et les gommes en général. D'un autre côté, un corps n'est pas nécessairement strictement cristalloïde ou colloïde ; il peut aller d'un état dans l'autre, tel que le sulfure de cadmium, le sulfure d'antimoine, l'acide stannique et d'autres.

En examinant les fibres textiles, nous trouvons qu'elles combinent, sans proportions, facilement de l'humidité, de l'eau; qu'avec certains liquides, les acides, les alcalis caustiques concentrés et autres, elles prennent un aspect gélatineux qui, en agissant d'une façon trop énergique ou trop prolongée, les décomposent ; qu'elles absorbent à l'état humide ou gonflé facilement certains corps étrangers, qu'elles retiennent avec plus ou moins de ténacité.

Les fibres textiles ont, par conséquent, tous les caractères des colloïdes, et nous devons les considérer comme tel, soit comme étant de nature colloïdale. Cette manière de voir qui a déjà plusieurs fois été émise, et cela principalement par M. Zacharias, qui publia encore récemment un travail à ce sujet (1), nous fait entrevoir les opérations de teinture sous tout un autre jour et nous explique aisément le feutrage de la laine.

L'explication des opérations de teinture directe comme un phénomène d'absorption se fait d'une façon probante en considérant les fibres textiles comme étant de nature colloïdale, et bien des questions se trouvent ainsi expliquées et des discussions aplanies.

Un fait jusqu'ici peu expliqué était l'humectage des impressions directes sur laine avant le vaporisage. Tous ceux qui se sont occupés d'impression sur laine savent que, pour que les couleurs se développent et se fixent pendant le vaporisage, il faut une certaine humidité, non pas de l'atmosphère, qui dans ce cas est la vapeur, mais de la matière, de la laine même. A cet effet, plusieurs procédés sont employés; le plus usité est celui d'humecter au moyen de doubliers humides les tissus avant le vaporisage ; en un mot, il faut que la laine ait un certain degré d'humidité pour que, aidée par la chaleur de la vapeur, elle fixe bien, en d'autres termes, qu'elle absorbe intimement la matière colorante.

Nous avons vu plus haut que les colloïdes ont la particularité de recevoir, d'absorber facilement des corps étrangers dans leur sein à l'état gonflé et humide. La nature colloïdale de la laine nous explique la nécessité de l'humectage de la façon la plus simple. En outre ce degré d'humidité, aidé par la vapeur, met momentanément le colorant dans un état de quasi-solubilité en favorisant l'absorption, pendant que le gonflement de la fibre est provoqué par le vaporisage.

Le pouvoir absorbant de la laine dans ce cas spécial est bien plus prononcé qu'il l'est dans la tein-

(1) *Zur Chemie der Textilfasern*, *Zeitschrift für Farben und Textilchemie*, 1903, p. 233.

ture proprement dite : je dis, proprement dite parce l'impression directe est à considérer comme une teinture localisée. Revenons au fait : si on teint de la laine avec un colorant dit acide, du Ponceau par exemple, il faut pour faire tirer le bain, pour faire absorber le colorant par la laine, la présence d'un acide (acide sulfurique). Si nous imprimons ce même Ponceau sur laine non oxydée (chlorée), sur mèche de peignée par exemple, en l'épaississant simplement, en humectant et en vaporisant, ce Ponceau sera parfaitement fixé, moins intimement qu'en présence d'acide, mais il est néanmoins absorbé, tandis que par teinture nous arrivons à le faire absorber qu'en présence d'acide. Je ne vois, pour le moment, qu'une explication pour ce fait, c'est que le gonflement de la laine par la vapeur d'eau doit être et est certainement plus prononcé qu'il l'est par l'eau bouillante. L'action de l'acide serait à expliquer, comme nous l'avons vu plus haut, de ce qu'il tend à gonfler, à amener vers l'état gélatineux le colloïde qui, dans notre premier cas, est la laine. En effet, par un acide minéral concentré, elle prend un état gélatineux. Nous avons vu que les colloïdes absorbaient facilement des corps étrangers lorsqu'ils se trouvent dans un état humide ou gonflé (tendant à amener vers l'état gélatineux), et nous pouvons d'après ce qui précède considérer, le rôle de l'acide dans la teinture de la laine comme celui tendant à amener la laine dans une phase plus ou moins proche de celle de son état gélatineux ; nous savons du reste par l'étude des colloïdes qu'ils absorbent d'autant mieux qu'ils se rapprochent de ce dernier état. Nous savons aussi que leur pouvoir absorbant n'est pas le même pour tous les corps. Ils absorbent, en se trouvant simplement à l'état humide, certains corps, et n'ont pour d'autres, en n'importe quel état, aucun pouvoir absorbant.

Le fait que l'absorption cesse dans le cas où elle est provoquée par un bain acide, lorsqu'on teint ensuite en l'absence de cet acide, provient de ce que la laine, tel que tous les colloïdes, reprend, dès qu'elle n'est plus en présence du liquide provoquant l'état quasi gélatineux, son état normal.

Comme type par excellence ayant à haute dose la propriété d'absorber des corps étrangers, nous pouvons citer la soie ou plutôt la fibroine, c'est-à-dire la soie débarrassée de son enduit appelé séricine. Si nous examinons une fibre de soie chargée à 250 %, nous sommes surpris qu'elle n'est apparemment pas changée et qu'elle ait encore tout son brillant, et pourtant, si une quantité aussi considérable de corps étrangers était chimiquement fixée sur la fibre, elle devrait en changer l'aspect et surtout enlever le brillant. Le pouvoir de certains colloïdes, tel que l'albumine, d'absorber, de recevoir dans leur sein, des quantités considérables de corps étrangers, nous donne une explication de ce phénomème. Nous devons considérer la soie comme une fibre de nature colloïdale, ayant la propriété d'absorber des corps étrangers d'une façon très prononcée.

Le feutrage de la laine et du poil, qui chimiquement n'est nullement explicable, l'est facilement par la nature colloïdale de ces fibres (1). Par le foulage alcalin ou acide, soit par la préparation, la fibre est mise dans l'état, déjà cité pour la teinture, de quasi-gélatineux, et par l'action mécanique les fibres dans cet état sont collées ensemble, sont feutrées.

Une preuve que cet état quasi-gélatineux se produit en teinture, c'est qu'en poussant cette dernière trop loin, en faisant trop bouillir, dans le cas de bourre ou de fils, la laine se feutre, les fils collent ensemble.

Pour les fibres végétales, l'état gélatineux se manifeste surtout par l'action de la soude caustique concentrée (mercerisage) ; pour la cellulose, en outre par l'action de l'acide sulfurique, qui, dilué de la moitié de son volume avec de l'eau, lui donne, en agissant que peu de temps et en étant ensuite complétement éliminé par des lavages à l'eau, un aspect parcheminé.

La propriété du coton mercerisé de se teindre plus facilement et en nuance plus foncée que le coton ordinaire s'explique aussi très facilement par la théorie colloïdale. Par l'action de la soude caustique le coton prend un état gélatineux très prononcé, qui agit de telle façon qu'il garde, même après un lavage très énergique, un état plus gélatineux que le coton ordinaire.

Cet état gélatineux ou quasi-gélatineux favorise l'absorption, et d'autre part, provoque, lorsqu'il a été obtenu sur du coton se trouvant pendant l'opération sous tension, un fil plus lisse et par conséquent plus brillant. Que les fibres végétales, tout en étant de nature colloïdale telles que les fibres animales se comportent de façon toute différente est à attribuer à leur provenance toute différente, et principalement à ce que les premières sont des hydrates de carbone, tandis que les fibres animales ont beaucoup d'analogie avec les albumines, qu'elles sont constituées outre de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, d'azote et en quantités variables de soufre. Pour la laine, la matière réductrice qu'elle contient peut jouer un certain rôle en teinture et surtout en impression, non pas direct, mais indirect. Cette note, trop courte, n'est pas à considérer comme complète : je me réserve de revenir, le cas échéant, sur les sujets qu'elle traite.

(1) D'après une explication déjà relativement ancienne le feutrage de la laine devrait être le fait de l'accrochement des fibres entre elles par les écailles que nous apercevons en soumettant les fibres de laine au microscope.

IMPRESSION

ROUGE DE PARANITRALINE (1) (**Réserves et enlevages sur**), par M. **OSCAR ALLISTON** (*Dyer and Calico Printer*, 1904, p. 38).

Les réserves en usage jusqu'à ce jour s'impriment sur le tissu préparé en β-naphtolate de sodium, et sont :

1° Le chlorure ou l'acétate stanneux, additionné ou non d'un peu d'acide citrique ou tartrique ;

2° Le sulfite de potasse à 40° B ;

3° La réserve H de K. Œhler ;

3° Le trichlorure de titane (Ed. Knecht).

Le sulfite de potasse est la réserve le moins chère et la plus pratique. Les réserves à l'étain, à moins d'employer un produit tout à fait pur et d'enlever par lavage les dernières traces de sel après le développement en diazoïque, ont une tendance à donner des blancs qui, par suite de la formation d'un sulfure, deviennent jaunes avec le temps. De plus, elles attaquent la fibre, faiblement il est vrai, si l'on ne vaporise pas.

La réserve H, faite avec le sel ammoniacal de l'acide phénylhydrazine sulfonique a été lancée

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1904, p. 22, 66 et 127.

en 1903. Elle donne de bons blancs et a sur les réserves à l'étain et au sulfite l'avantage de s'employer moins concentrée, comme le montrent les chiffres suivants.

On prend, en effet, pour 10 parties d'épaississant :

10 à 20 p. $SnCl^2$.
30 p. SO^3K^2 à 40° B.
1 à 1 1/2 p. réserve H.

Mais cette réserve a l'inconvénient d'être précipitée par les acides étendus, et son prix assez élevé l'empêchera d'entrer en sérieuse concurrence avec le sulfite.

Le trichlorure de titane a été proposé, comme réserve pour colorants azoïques, en 1904, par Ed. Knecht, et est fabriqué par Peter Spence and Son Ltd, à Manchester. Les avantages qu'il présente sur le sel d'étain proviennent de ce qu'il en faut prendre moins, à cause de son grand pouvoir réducteur, et que, par conséquent, la fibre risque moins d'être attaquée : de plus, les blancs obtenus sont permanents et ne virent pas au jaune. Comme pour la réserve H, son prix assez élevé pourra être un obstacle à la généralisation de son emploi.

Les enlevages employés sur le rouge complètement fini sont vaporisés de 2 à 8 minutes et sont les suivants :

1° Glucose et soude caustique;
2° Zinc en poudre et bisulfite de soude ;
3° Le rongeant PN (M. L. B.).

Le premier enlevage n'est mentionné que pour mémoire, car il n'est pas employé pour le rouge *p.*-nitraniline : il s'applique au rouge turc (Schlieper et Baum).

Le zinc en poudre et le bisulfite présentent l'inconvénient de toutes les couleurs à la poudre de zinc, c'est-à-dire s'impriment mal. La couleur se décompose en outre rapidement : son seul avantage est de ne pas nuire à la fibre.

Il n'en est pas malheureusement de même du rongeant PN, trouvé en 1896 par H. Schmid et qui se compose de chlorure d'étain, de glycérine et d'acétine. Comme pour la réserve au sel d'étain, il faut avoir soin d'éliminer complètement l'étain des pièces, pour éviter que le blanc ne jaunisse avec le temps.

L'introduction dans l'impression de composés d'hydrosulfite stable a produit une véritable révolution (1). La découverte de ces composés est due à la maison E. Zundel de Moscou et est mentionnée dans un pli cacheté du 15 décembre 1902, qui fut ouvert en décembre 1903, et renferme les détails suivants.

Le sel de sodium de l'hydrosulfite-formaldéhyde se prépare en ajoutant simplement de la formaldéhyde à 40 % à l'hydrosulfite de sodium, précipité de sa solution par le sel marin : il cristallise en fines aiguilles blanches.

Le sel de zinc peut être obtenu, comme celui de sodium, en mélangeant simplement les cristaux d'hydrosulfite de zinc avec la formaldéhyde, en présence d'un peu d'acide. On peut aussi chauffer un mélange de bisulfite formaldéhyde avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique. Enfin on peut ajouter de la formaldéhyde au produit de la réaction du zinc sur le bisulfite de soude à 35° B. Dans ce dernier cas, l'hydrosulfite-formaldehyde de zinc est en solution : dans les deux premières préparations, on l'obtient à l'état de paillettes blanches.

Ces nouveaux composés d'hydrosulfite-formaldéhyde sont remarquables par leur stabilité, même à l'état de solution. Leur pouvoir réducteur et décolorant se développe seulement au vaporisage.

La fabrication de ces corps a été entreprise par les Farbwerke de Hœchst (M. L. B.) : le sel de sodium est l'hydrosulfite NF et le sel de zinc, l'hydrosulfite Z. Ce dernier n'est pas employé pour le rongeage du rouge paranitraniline. Le premier se présente sous forme de petits morceaux d'une couleur crème pâle, qui sont légèrement hygroscopiques et se dissolvent facilement dans l'eau, à froid ou à chaud.

La couleur d'impression se fait avec 1 à 1/2 partie d'hydrosulfite NF et une partie d'eau de gomme, et se conserve plusieurs semaines. Après l'impression, on sèche bien et vaporise 3 à 5 minutes dans le petit Mather-Platt, en prenant soin que la vapeur soit aussi chaude et sèche que possible. La température dans l'appareil doit être au minimum de 94°,5 : il vaut mieux qu'elle soit comprise entre 103° et 104°, ce à quoi on arrive en réduisant autant que possible les dimensions de l'ouverture par où passent les pièces et en munissant la cuve d'un double fond chauffé à la vapeur.

Après le vaporisage, on lave et savonne, si c'est nécessaire. Les blancs obtenus, même avec les dessins les plus fins, sont parfaits.

Au lieu de prendre l'hydrosulfite NF épaissi, on peut faire une couleur à la gomme avec l'hydrosulfite de soude et la formaldéhyde, pris dans des proportions convenables et obtenir les mêmes résultats. Mais la confection de la couleur, surtout en grand, est assez délicate, à cause de la facile décomposition de l'hydrosulfite de soude.

L'idée appartient à M. C. Kurz, qui avait indiqué les proportions suivantes :

370 gr. eau de gomme.
400 — hydrosulfite de soude crist. (B. A. S. F.).
150 — formaldéhyde 40 %.
80 — glycérine.

Cette couleur ne renferme pas suffisamment de formaldéhyde pour l'hydrosulfite employé. L'excédent de ce dernier se décompose et donne lieu à la formation d'acide sulfureux. M. H. Schmid a proposé d'augmenter la dose de formaldéhyde ou de diminuer celle d'hydrosulfite. MM. Romann et Alliston ont conseillé d'ajouter à la couleur 40 c. c. de sulfite de potasse à 40° B. Dans les deux cas, la couleur n'est plus sujette à se décomposer et se conserve quelques semaines.

L'hyraldite A (Cassella) (1) est un produit qui a la même composition que l'hydrosulfite NF, mais est fabriqué autrement. Les deux donnent avec la même facilité d'excellents blancs.

R.

MORDANTS

MORDANÇAGE DE LA SOIE (Étude sur le) (2), par M. **P. HERMANN** *Farber Zeitung*, 1904, p. 85 et 108.

L'auteur, continuant ses études sur les différents facteurs qui influencent le mordançage de la soie, arrive à l'examen du rôle de la *basicité* des sels d'étain, de fer, d'aluminium et de chrome.

La basicité des mordants était définie par le rapport entre l'acide et le métal. Par exemple, le perchlorure d'étain neutre renferme 26,7 % de HCl et 21,7 % de Sn. Le rapport 26,7 : 21,7 = 1,23 représente

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1904, n° 87, p. 66.

(1) *R. G. M. C.*, 1904, n° 86 et 89, p. 153.
(2) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 172 et 380.

la basicité de $SnCl^4$. Par l'addition graduée de soude caustique, on obtient des mordants plus basiques : quand on arrive à 21,7 % de HCl pour 21,7 % de Sn, ce qui correspond à la formule $Sn^2Cl^{13}(OH)^3$, la solution est déjà légèrement trouble, et la limite est atteinte. Elle correspond à une diminution de 5 % HCl.

Une série de mordants acides avec une augmentation maxima de 5 % HCl fut aussi essayée : ce sont, d'après l'expression de l'auteur, des mordants *à basicité négative*.

En résumé, les basicités variaient de 1 à 1,46, en passant par le sel normal de basicité 1,23 : ces nombres correspondent à 32°,3 B., 34° B. et 33°,1 B. Le sel de fer employé était le sulfate, avec une basicité normale égale à 2, la basicité variant de 1,87 à 2,33, les solutions correspondantes marquant de 30° à 33° B.

Le chlorure de chrome à basicité normale adopté était $Cr^2Cl^3(OH)^3$, avec le nombre 1,05 pour basicité. Celle-ci variait pour les essais de 0,84 à 1,58, le degré Baumé variant de 18°,5 à 20°,7.

L'acétate d'alumine à basicité normale, égale à 6,67, correspondait à 10 d'acide pour 1,5 de métal. Dans les essais, la basicité varia de 6 à 10 et le degré Baumé de 7°,1 à 8°.

Les essais portaient sur des soies grèges et des soies cuites.

En résumé, la basicité joue un rôle très variable, suivant la nature du mordant et celle de la libre. Tandis que les liqueurs d'étain et d'alumine les plus acides rèdent à la libre à peu près la même quantité de mordant que celles à basicité normale, les mordants de fer se lixent d'autant moins qu'ils sont plus basiques. Pour les mordants de chrome, la fixation semble comme arrêtée au point où la basicité est normale, et décroît subitement au delà. En général, plus la basicité diminue, et plus la lixation du mordant est élevée. Dans le cas du chrome, la soie grège et la soie cuite se comportent d'une manière inverse, avant et après la basicité normale. Les résultats numériques sont renfermés dans le tableau suivant.

MORDANT À BASICITÉ NORMALE.	SOIE.		POURCENTAGE DU MORDANT FIXÉ.										
		Basicité.	1,0	1,05	1,09	1,14	1,18	1,23	1,28	1,32	1,37	1,41	1,46
Etain (1,23	Grège	.....	251,6	221,8	167,4	123,4	112,4	100,0	98,3	99,3	98,6	98,7	98,4
	Cuite....	.....	119,0	117,9	117,0	116,0	114,5	100,0	97,0	97,5	97,5	97,1	96,5
		Basicité.	»	»	»	1,87	1,93	2,00	2,07	2,13	2,2	2,27	2,34
Fer (2,0).....	Grège	.....	»	»	»	153,3	134,5	100,0	90,4	76,7	58,6	53,9	47,6
	Cuite....	.....	»	»	»	147,5	143,4	100,0	87,7	78,9	74,7	69,9	57,6
		Basicité.	»	»	»	0,84	0,95	1,05	1,16	1,26	1,37	1,47	1,58
Chrome (1,05) t.. ..	Grège	.....	»	»	»	148,0	137,7	100,0	44,1	40,4	37,2	33,8	28,7
	Cuite....	.....	»	»	»	132,0	125,5	100,0	48,7	39,4	34,8	33,4	32,0
		Basicite.	»	»	»	»	6,0	6,67	7,33	»	8,67	»	10,0
Alumiuium (6,67)..	Grège	.....	»	»	»	»	102,0	100,0	98,2	»	91,6	»	86,4
	Cuite....	.....	»	»	»	»	102,8	100,0	97,9	»	93,0	»	90,8

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Nouveaux colorants tétrazoïques teignant du violet au bleu, dérivés des 2. 5. 1. 7. amino-naphtoldisulfo** (*Ind. chim.* (B. F. 337891, 19 déc. 1903-2 mai 1904).

Colorants de la formule :

$$P\begin{cases} N = N - Y \\ N = N' - \text{aminonaphtoldis. } \mathbf{2.5.1.7.} \end{cases}$$

P = *p.*-diamine

Y = **2. 5. 1. 7.** aminonaphtol ou corps capable de se combiner aux diazoïques.

Les nuances varient du violet au bleu.

Préparation de nouveaux colorants azoïques et production de laques à l'aide de ces colorants (*Bayer*) (B. F. 337942).

Combinaison des diazoïques, des aminoanthraquinones sulfoniques avec des naphtols sulfo. Les nuances vont du rouge jaunâtre au rouge bleuâtre.

Production de colorants monoazoïques (*Badische*) B. F. 338103, 9 mars 1903-9 mai 1904).

En faisant agir 2 mol. d'acide nitreux, — au lieu d'une seule (B. F. 212648), — sur les *p.*-aminomonoalcoylaniline (p. ex. : éthyl-*p.*-phénylènediamine), le diazo formé se combine intégralement au **1. 8.** dioxynaphtalène **3.6.**bisulfo. Teint en rouge. A chaud, les azoïques perdent leur groupe nitroso et teignent alors en bleu.

INDIGO. — **Procédé pour la fabrication de l'indigo** (*Cie Parisienne*) B. F. 337634, 26 fév. 1903-18 avril 1904).

On chauffe un mélange moléculaire de glycoldie et d'acide anthranilique. Il se forme l'anilide carboxylé de l'acide glycolique, dont le sel alcalin, fondu avec des alcalis, donne tes leuco-indigo.

DIVERS. — **Préparation de colorants nouveaux réagissant comme sensibilisateurs optiques** (*Bayer*) (B. F. 337704, 6 nov. 1903-22 avril 1904).

On chauffe, au bain-marie, 286 p. (2 mol. quinaldine et 308 p. (2 mol. diéthylsulfate) jusqu'à ce que le produit fourni soit soluble dans l'eau. La base ammonium obtenue est dissoute dans 5 p. d'alcool et chauffée au bain-marie avec 57 p. de potasse (1 mol.) à 10 %; on évapore à siccité, broie, lave à l'éther et fait cristalliser dans l'alcool.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Procédé de teinture en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton** (*Société Teinturerie Marot* (add. 2554 du 22 déc. 1903 6 mai 1904 au B. F. 337027).

On obtient des effets semblables à ceux décrits dans le brevet principal, — plusieurs couleurs sur un même fil, — en teignant d'abord la périphérie seulement de la bobine sans atteindre le cœur de celle-ci, soit en plaquant, par exemple, sur cette bobine une matière tannante qui intéresse uniquement le pourtour, lequel se teint seul lorsqu'on appelle dans la

bobine les colorants dits « aux tannins » ; soit en fixant d'une manière quelconque sur le pourtour, un mordant métallique qui est destiné à entrer seul en combinaison avec les colorants du groupe approprié ; soit par toute autre réaction tinctoriale usitée.

Le pourtour de la bobine étant teint avec l'un quelconque des colorants de l'un des groupes précités, en bleu méthylène sur tannin, par exemple, il est aisé de teindre en une autre couleur, en rouge Congo, en diamine quelconque, le cœur même de la bobine.

Cette nuance obtenue au cœur de la bobine peut d'ailleurs être elle-même décolorée en partie, et la partie blanchie teinte en une troisième couleur, et ainsi de suite.

IMPRESSION. **Procédé d'impression des tissus** *Keefer* (B. F. 337 744, 15 déc. 1903-22 avr. 1904).

a est une série de bobines, de chacune desquelles un fil a^1 se rend à travers un peigne *b* qui écarte et maintient les fils séparés, sur un même plan de préférence. De ce peigne les fils passent sur un tambour rainuré de forme octogonale *c* ; chaque rainure c^1 reçoit un ou plusieurs fils et les maintient séparés les uns des autres, et empêche leur déplacement. Après avoir passé sur ce tambour *c*, les fils a^1 passent autour d'un galet guide c^2 rainuré. Ces fils se rendent ensuite sur une table A, de préférence de forme rectangulaire et dont les quatre faces sont pourvues de rainures a^2 qui se réunissent. Cette table A forme non seulement la table d'impression, mais aussi le dispositif d'alimentation des fils. Les rainures a^2, sur chaque face respectivement de la table A, correspondent comme nombre aux rainures du tambour *c* du galet c^2 et du peigne *b*, comme le montre la fig. 2. Chacune des rainures a^2 de la table A reçoit un ou plusieurs fils a^1, qui sont maintenus écartés des fils dans les autres rainures de la table. L'on remarquera que, comme la table A est disposée

Fig. 1.

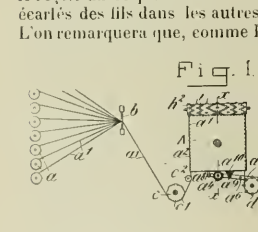
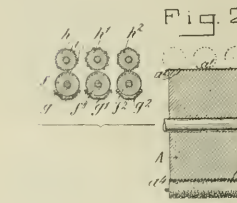


Fig. 2



Appareil pour imprimer les tissus.

Fig. 1, vue schématique : élévation et coupe partielle ; fig. 2, coupe *x-x*.

pour opérer comme il est dit, les fils, dans leur parcours sur trois des faces de ladite table et ensuite durant l'impression sur eux du dessin qui a lieu sur le côté supérieur de la table, sont toujours maintenus dans la position voulue pour l'impression. De la table A les fils a^1 vont à un galet octogonal *d* rainuré, et de là sur une série de bobines e^1 disposées dans une chambre *e* à vapeur et servant à fixer la couleur ; de cette chambre les fils teints se rendent sur l'ensouple.

De chaque côté de la table A sont disposés dans le cas particulier trois rouleaux *f*, f^1 et f^2, qui plongent en partie dans de la teinture contenue dans des récipients *g*, g^1 et g^2 ; chaque récipient contient un liquide de couleur différente. Sur une des séries de rouleaux *f*, f^1 et f^2 à gauche de fig. 2, sont arrangés les rouleaux *h*, h^1 et h^2, sur le pourtour desquels sont des reliefs *i*, dont la face fait contact avec les rouleaux colorants et en reçoit de la couleur. Les reliefs *i* de chacun des rouleaux *h*, h^1 et h^2, pour chacun desquels il y a une couleur différente, reçoivent successivement de la couleur sous l'effet de la rotation des rouleaux colorants *f*, f^1 et f^2 dans leurs récipients *g*, g^1 et g^2 et de celle simultanée, et à une même vitesse, des rouleaux *h*, h^1 et h^2. Les reliefs *i* sont d'une forme telle qu'ils peuvent entrer exactement dans les rainures a^2 de la table A. Une fois que les reliefs *i* sont enduits de matière colorante, on abaisse les rouleaux *f*, f^1 et f^2 dans la position indiquée en pointillé à gauche de fig. 2, et l'on fait passer alors les rouleaux *h*, h^1 et h^2 sur la table A et de gauche à droite ; pendant ce mouvement, les reliefs de ces rouleaux pénètrent dans les rainures a^2 et entrent en contact avec les fils qui s'y trouvent.

Comme les rouleaux *h*, h^1 et h^2 passent sur la table A à la suite les uns des autres, il s'ensuit que les fils a^1 dans chaque rainure a^2 reçoivent des teintes adjacentes les unes aux autres et sur une longueur correspondant à celle d'un relief *i*. Ces reliefs sont arrangés cependant sur les rouleaux *h*, h^1 et h^2 comme représenté en fig. 1, de telle façon qu'un certain espace reste libre entre deux couleurs adjacentes sur un fil, de manière à empêcher qu'elles n'empiètent les unes sur les autres et à leur permettre de s'étaler dans le fil.

On comprend que l'on puisse ainsi imprimer un dessin complet sur lesdits fils au moyen d'une seule opération continue et sur une longueur correspondant à celle de chacune des surfaces de la table A. Avant que les rouleaux d'impression *h*, h^1 et h^2 n'aient atteint une position sur la droite de la table A, correspondant à la position représentée à gauche de fig. 2, les rouleaux *f*, f^1 et f^2 à ce côté de la table A s'abaissent et ne se relèvent qu'après que les rouleaux d'impression se sont placés directement au-dessus d'eux. Dès que les rouleaux d'impression *h*, h^1 et h^2 ont atteint leur position à droite de la table A, en fig. 2, la table tourne d'un quart de révolution et le côté de celle-ci, adjacent à celui qui s'était présenté auparavant aux rouleaux d'impression, prend la position d'impression, entraînant avec lui une autre longueur de fils destinés à recevoir l'impression des couleurs par les rouleaux *h*, h^1 et h^2, qui, dans le cas particulier, se déplacent de droite à gauche de la fig. 2. Une fois que les fils a^1 ont été imprimés, ils passent à travers la chambre *e*. Sous la table A se trouve une brosse tournante a^4 portée par un support a^5, qui est articulé en a^6. Un ressort a^7, attaché au support a^5, tend à maintenir ladite brosse normalement en contact avec une surface d'impression de la table A, et pendant qu'elle tourne. Cette brosse a pour but de nettoyer les rainures a^2 de la table et d'en enlever toutes matières qui auraient pu s'y accumuler. Le support a^5 est aussi pourvu d'un ruban de feutre, ou autre matière

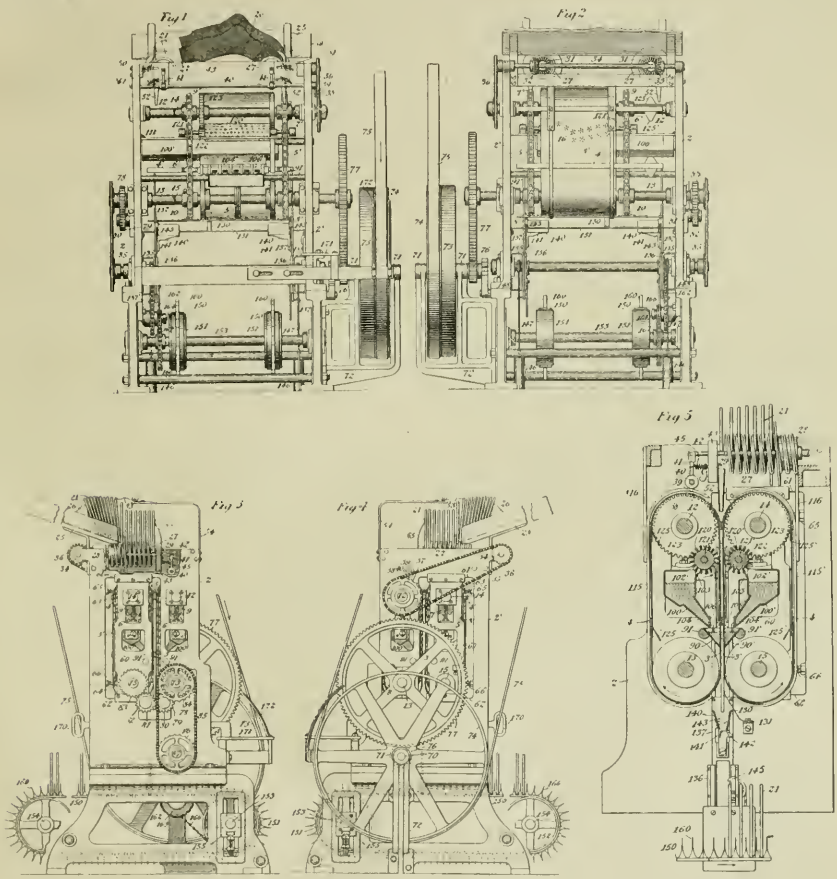
absorbante a^8, disposé devant la brosse a^4 et qui absorbe toute matière liquide qui s'accumule dans es rainures a^2 de la table A; de cette façon, la surface d'impression de la table est toujours propre.

A l'arrière de la brosse a^4 est disposé un tube perforé a^9, à travers lequel passent des jets de flammes a^{10} qui lèchent le dessous de la table a, lequel dessous est toujours maintenu exempt de fils.

Ce feu a pour but de sécher les rainures a^2 de la table A et d'empêcher toute transmission aux fils à imprimer de matière colorante adhérant encore dans les rainures.

Machine à imprimer les tissus de bonneterie *B. Baird* (B. F. 337739, 15 déc. 1903-22 avr. 1904).

La machine comprend trois mécanismes principaux, à savoir : un mécanisme d'alimentation placé dans le haut de la machine, un mécanisme de décharge et de transport placé dans le bas, et un mécanisme imprimeur monté dans le milieu, entre les deux montants 2 et 2^1, reliés ensemble par des traverses et tiges de consolidation. L'impression se fait au moyen de patrons, munis d'ouvertures à travers lesquelles la couleur arrive à l'article à imprimer;



Machine à imprimer les articles de bonneterie.

Fig. 1, élévation de face ; fig. 2, élévation postérieure ; fig. 3, profil antérieur avec coupes partielles ; fig. 4, profil postérieur avec coupes partielles ; fig. 5, coupe à grande échelle des organes principaux du dispositif d'alimentation d'impression et de décharge.

les patrons sont disposés sous forme de bandes sans fin ; celles-ci, qui sont de préférence au nombre de deux, cela afin de pouvoir en une seule opération faire l'impression des deux côtés de l'article en fabrication, comprennent chacune une série de patrons *3* et 3^1, fixés directement à des barres transversales *4* et 4^1 ; ces barres sont, à des distances uniformes les unes des autres, fixées à des chaînes *5*, *6* et 5^1, 6^1, s'enroulant autour des pignons *7*, *8*, *9*, *10*, et 7^1, 8^1, 9^1, 10^1, montés sur les arbres *12*, *13*, *14* et *15*, supportés, les uns par des coussinets appropriés, installés sur les bâtis latéraux 2 et 2^1, les autres par un chariot glissant, décrit ci-dessous. Chaque patron consiste en une feuille de zinc,

cuivre, acier ou autre matière appropriée, munie d'ouvertures *16*, dont la forme varie selon le dessin à imprimer; les bords des feuilles en question sont disposés à recouvrement, de façon que la bande sans fin présente une surface continue (voir figure 5). Le bord supérieur de chaque feuille est, de préférence, plié et découpé de manière à constituer une longue charnière qui reçoit une broche *17*; celle-ci passe également dans les charnons d'une pièce de jonction complémentaire, fixée à la traverse correspondante *4* ou *4*[1], ainsi qu'il est montré dans les figures 7 et 8.

Les articles à imprimer, comme par exemple les chaussettes *20* (voir figure 1), se tendent sur des formes *21* ayant toutes les mêmes dimensions. Les formes garnies (c'est-à-dire portant chacune sa chaussette), rangées dans une auge d'alimentation inclinée *25* (voir figures 3 et 4), sont poussées en avant par un organe *ad hoc 26*, et arrivent dans une vis alimentaire *27*, disposée en même temps, de façon à écarter comme il faut les formes les unes des autres. La vis en question est formée d'un gros ressort à boudin, fixé à un moyeu *28*, autour duquel il s'enroule; ce moyeu porte une tige centrale *29* qui se prolonge dans l'axe du rescort *27*. A l'autre bout de la machine est installé du reste un dispositif absolument identique, tournant dans la même direction, au moyen d'engrenages appropriés, cela afin de faire avancer uniformément les deux extrémités de chaque forme. Les ressorts *27* et les moyeux *28* sont fixés à des arbres *30*, montés sur des coussinets à l'extrémité supérieure, postérieure de la machine; les arbres *30* portent les roues coniques *31* (voir figure 2) qui engrènent avec les roues *32* et *33*, installées sur un arbre *34* supporté par des coussinets ménagés aux sommets des bâtis latéraux *2* et *2*[1]; l'arbre *34* reçoit son mouvement de la chaîne *36* qui passe sur un pignon *35*, calé sur l'arbre (voir figure 4), et qui passe encore sur un pignon plus grand *37*, calé sur l'arbre *12*, mentionné déjà ci-dessus et supporté par les bâtis *2* et *2*[1].

Le pignon *37* peut servir encore pour mettre les formes *21* en liberté, les unes après les autres, au fur et à mesure qu'elles arrivent aux extrémités antérieures des vis d'alimentation *27*. A cet effet, le pignon en question porte une goupille *38*, qui fait saillie latéralement et qui pénètre dans le chemin d'un bras oscillant *39*, suspendu à un arbre oscillant *40* supporté par les bâtis latéraux 2 et 2[1]. Cet arbre porte encore deux bras *41*, qui montent verticalement dans les plans des tiges *29* et dont les extrémités supérieures sont articulées aux extrémités des tiges *42*, lesquelles peuvent glisser dans des ouvertures ménagées dans la traverse supérieure *43* du bâti de la machine. Lorsqu'elles occupent la position montrée dans la figure 3, les tiges glissantes *42* forment le prolongement des tiges *29*, et les extrémités contiguës desdites tiges *29* et *42* supportent les formes de devant, amenées par les vis d'alimentation. La forme *21* qui se trouve en tête de toute la série repose sur les extrémités postérieures des tiges mobiles *42*, et au moment où ces tiges avancent pour prendre la position montrée en pointillé dans la figure 5, la forme dont il s'agit et que rien ne soutient dorénavant tombe à travers un passage étroit et arrive entre les bandes à patrons.

Pendant leur descente le long de l'auge d'alimentation et tout le temps qu'elles se trouvent placées sur les vis d'alimentation, aussi bien que dans leur descente vers le point où se fait l'impression, les formes sont à leurs extrémités guidées, comme il faut, par des guides appropriés: dans la figure 1, on voit ces guides *50*, pouvant s'ajuster à l'aide d'écrous *51*, pour les différentes longueurs de formes; *52* sont d'autres guides, ajustables également et faits de préférence en forme de gouttières, qui dirigent les formes qui tombent vers l'endroit où se fait l'impression, cela aussitôt que les tiges *42* auront été tirées en avant par la goupille *38*. Un organe approprié quelconque, tel que le ressort *45* par exemple, rétablit immédiatement les tiges *42* dans leurs positions normales, pour que ces tiges puissent servir de supports provisoires à la forme suivante. *53* (fig. 4) est un ressort fixé à un bras saillant *54* et destiné à s'appuyer contre le bord supérieur des formes qui passent, de façon à éviter qu'elles ne tombent; un ressort analogue *55* sert d'appui à la forme qui se trouve placée en tête à chaque instant, jusqu'à ce que les tiges *42* avancent et laissent tomber cette forme.

De ce qui précède, on voit que la mise en liberté des formes successives est contrôlée, pour le mécanisme imprimeur, par l'intermédiaire de l'arbre *12* de ce dernier. L'espacement et les saillies des traverses *4* et *4*[1] sont calculés de façon que, chaque fois qu'une forme est entrée complètement entre les deux bandes à patrons, l'espace se ferme au-dessus de cette forme, rendant impossible l'entrée d'une deuxième forme; la forme portant la chaussette à imprimer repose d'un autre côté, pendant l'impression, solidement sur les barres transversales *4* et *4*[1], placées au-dessous d'elle (voir figure 5); les bandes à patrons et les formes marchent donc parfaitement ensemble, pendant que la machine travaille.

Les arbres supérieurs *12* et *14* des bandes à patrons sont de préférence montés sur des coussinets pouvant s'ajuster verticalement; les arbres *14* et *15*, ensemble vers leurs chaînes, patrons et autres organes s'y trouvant attachés directement, sont préférablement installés sur un chariot *60*, qui peut avancer ou reculer en glissant sur le bâti, cela dans le but de rapprocher ou d'écarter, suivant les besoins, les deux bandes à patrons l'une de l'autre. Les extrémités supérieures et inférieures du chariot en question sont guidées dans leur mouvement par les bords correspondants *61* et *62* d'ouvertures pratiquées dans les bâtis *2* et *2*[1]; on ajuste le chariot dans les positions voulues à l'aide d'écrous *63* et *64*, jouant sur des boulons à vis *65* et *66*.

Dans le bas du bâti principal de la machine est installé un arbre moteur *70*, supporté par des coussinets *71* ménagés sur une console robuste *72* fixée sur le côté du bâti; l'arbre *70* porte les poulies fixe et folle ordinaire *73* et *74*, sur lesquelles passe la courroie de transmission *75*. Sur l'arbre *70* en question, qui n'a qu'une faible longueur, est calé un pignon *76* qui engrène avec la grande roue dentée *77*, montée sur l'une des extrémités de l'arbre *13*; c'est donc ce dernier arbre qui fait marcher directement l'une des bandes à patrons; l'autre bande est mise en mouvement par un système d'engrenages placé du côté opposé de la machine et comprenant un pignon *78* calé sur l'extrémité correspondante de l'arbre *13*; ledit pignon engrène avec un pignon *79* placé sur un boulon *80* fixe au bâti; le pignon *79* engrène à son tour avec un pignon *81*, monté sur un boulon *82* et engrenant avec un pignon *83* calé sur l'extrémité de l'arbre *15*. Pour arriver à décharger de la machine les articles imprimés, l'extrémité de l'arbre *13* porte encore un pignon à chaîne *84*.

autour duquel passe une chaîne *85* qui fait tourner un pignon correspondant *86* monté sur l'extrémité d'un long arbre *87* tournant sur les bâtis latéraux 2 et 2¹.

Les dispositifs d'encrage principaux comprennent, pour chaque bande à patrons, un réservoir d'alimentation d'encre ou de couleur et une auge de distribution. Les deux auges *90* et *90*¹ sont supportées par des arbres *91* et *91*¹, l'un monté sur le bâti principal, l'autre sur le chariot *60*; les bords inférieurs, intérieurs des auges en question s'appuient fortement contre les bandes à patrons adjacentes (voir figure 5); chaque auge est munie d'extrémités *96*, supportées par des bras à ressort *97* (voir figure 10) et pouvant céder élastiquement, assez pour suivre exactement les courbures, bosses ou autres irrégularités que peuvent présenter les faces de derrière des patrons; de cette façon, les bords devant des extrémités *96* en question restent toujours en contact intime avec les patrons, ce qui empêche la couleur de s'échapper par les extrémités des auges; la pression que les extrémités *96* exercent contre les patrons suffit normalement pour fermer les fentes *95* (fig. 10) qui existent entre les bords postérieurs des pièces *96* et la paroi principale de l'auge.

Les réservoirs *100* et *100*¹ qui alimentent la couleur et qui sont montés également sur le bâti principal et sur le chariot *60*, respectivement, se composent chacun d'un caisse horizontale d'une certaine longueur, munie d'une ouverture *101* ou *101*¹ (voir figure 6) pour l'introduction de la couleur; la caisse est encore, dans le haut, munie d'une longue fente *102*¹ au bord de laquelle est placée une racloire *103*¹, qui enlève d'une brosse, décrite ci-dessous, l'excédent de couleur et le fait retomber dans le réservoir. *104*¹ est un ajutage incliné qui descend et qui s'arrête directement au-dessus de l'auge correspondante *90*¹; l'ouverture de décharge de l'ajutage *104*¹ est contrôlée par un registre à coulisse *106*¹, muni d'une série d'ouvertures pouvant communiquer avec des fentes ou ouvertures analogues de l'ajutage en question. Le réservoir *101*¹ porte à chaque extrémité un petit boulon fileté *110*¹, pouvant recevoir un écrou *111* à l'aide duquel il se fixe au bâti. La disposition du réservoir *100* est absolument analogue à celle du réservoir *100*¹ montré plus spécialement dans la figure 6. *115* et *115*¹ sont des gardes que l'on installe autour des bandes à patrons et qui tiennent les bords libres des feuilles de patrons plus sûrement en place; ces gardes se fixent à des consoles ou pièces de support appropriées *116* et *116*¹.

La couleur venant des auges *90* et *90*¹ est communiquée aux articles de bonneterie à imprimer, tendus sur les formes, en passant tout simplement à travers les ouvertures pratiquées dans les patrons. Mais, à côté de l'appareil à couleur principal ci-dessus décrit, il convient de munir la machine d'un appareil à couleur auxiliaire, donnant à chaque article en fabrication la première couche de couleur ou d'autre liqueur employée pour obtenir les dessins. L'appareil auxiliaire en question est double également, dans le cas présent où la machine comporte deux bandes à patrons; il se compose de deux brosses cylindriques *120* et *120*¹, dont les axes *121* et *121*¹ sont supportés par des coussinets appropriés et portent des pignons *122*, mis en mouvement par des roues dentées *123*, calées sur les arbres *12* et *14*. Ces brosses tournent rapidement et servent à enlever l'excédent de couleur entraînée par les faces intérieures des bandes à patrons; elles exercent en même temps une pression suffisante pour refouler une petite partie de la couleur, à travers les ouvertures des patrons, et pour appliquer ainsi une première couche de couleur sur l'article de bonneterie, avant que les auges à couleur *90* et *90*¹ lui donnent la couche principale ou deuxième couche.

Comme il est montré dans les figures 2 et 5, les extrémités des barres transversales *4* et *4*¹, destinées à venir en contact avec les têtes des formes à chaussettes 21, peuvent être munies d'ailettes de guidage inclinées *125* et *125*¹, qui soutiennent plus sûrement lesdites formes, au moment où elles entrent en contact avec les bandes à patrons. On peut aussi, à l'endroit où se fait l'impression, faire passer ces bandes entre des guides disposés de façon à établir un contact plus étroit entre les patrons et l'article en travail.

Aussitôt qu'une forme garnie aura dépassé les auges à couleur, les barres *4* et *4*¹ qui la supportaient s'écarteront l'une de l'autre, ce qui permettra à ladite forme de tomber librement; elle est guidée dans sa chute par un léger ressort *130* fixé à une traverse *131* (voir figure 5).

Le mécanisme de décharge se compose de deux dispositifs séparés, identiques. A l'intérieur des bâtis latéraux 2 et 2¹ sont fixées les consoles *135*, faites en forme de boîtes; une partie *136* de chaque console en question constitue un guide dans lequel glisse une coulisse *137* sur l'extrémité supérieure de laquelle viennent s'appuyer, aux moments voulus, les barres transversales *4* et *4*¹ des bandes à patrons; les deux bords de ladite extrémité de coulisse sont taillés en biseau, afin que les barres puissent quitter plus facilement la pièce, lorsqu'elles se rapprochent du point le plus bas de leur course (voir figure 5). Les barres *4* et *4*¹ rencontrent les sommets des coulisses *137* et poussent celles-ci en bas, approximativement au moment où une forme garnie d'un article imprimé est relâchée par les bandes à patrons. Les coulisses *137*, destinées du reste à recevoir la forme garnie au moment où elle tombe, portent à cet effet chacune une paire de guides inclinés *140* qui ensemble avec une pièce mobile *141*, montée au-dessous desdits guides, constituent une espèce d'auge dans laquelle vient tomber la forme. Les pièces *141* qui forment les fonds de ces auges font corps chacune avec un cliquet articulé *142* (voir figure 5); ce cliquet est, par un ressort *143*, normalement tenu dans la position voulue pour que les fonds des auges restent fermés.

Arrivés à un point déterminé, dans leur mouvement de descente, les cliquets *142* sont poussés de côté par les cliquets fixes *145*; les fonds *141* s'écartent donc en même temps, et, en prenant la position montrée dans la figure 9, ils permettent à la forme garnie de tomber encore et de quitter ainsi le mécanisme de décharge. Les traverses *4* et *4*¹ quittent maintenant les sommets des coulisses *137*, lesquelles sont ramenées à leurs positions élevées normales par des dispositifs appropriés quelconques, comme par exemple à l'aide des poids *146*, attachés à des cordes *147* qui passent sur les poulies *148*, installées dans les consoles-boîtes *135* (voir figure 2). L'extrémité inférieure de chaque coulisse *137* porte un crochet *137*¹ auquel est attachée l'autre extrémité de la corde *147*; grâce à ces dispositions, le poids *146* monte pendant que la coulisse descend, et il soulèvera de son côté ladite coulisse aussitôt que les barres transversales *4* et *4*¹ auront quitté cet organe.

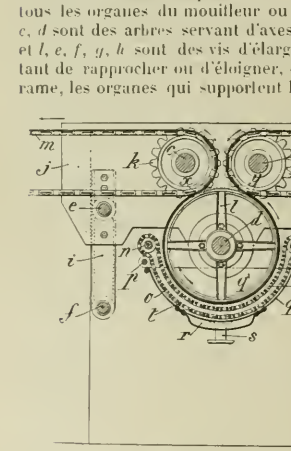
Quittant le mécanisme de décharge ci-dessus décrit, la forme garnie de la chaussette imprimée tombe sur l'appareil de transport, lequel se compose ici de deux courroies de cuir étroites *150*, passant autour de deux poulies *151* et *152*, calées sur les arbres *153* et *154*, respectivement. C'est l'arbre *153* qui donne le mouvement; il est monté sur des coussinets *155*, ajustables verticalement sur le pied du bâti principal de la machine; l'arbre *154* peut être monté à une distance appropriée quelconque, derrière ledit bâti. Les courroies *150* sont garnies chacune d'une série de doigts d'espacement saillants *160*, qui servent de guides aux formes *21*, qui tombent et qui sont formés en pliant comme il faut de petites lames de métal.

L'appareil de transport reçoit son mouvement de l'arbre *87* et se meut donc toujours d'accord avec les bandes à patrons. Le mouvement de l'arbre *87* est transmis à l'arbre *153* au moyen d'un pignon à chaîne, calé sur ledit arbre *87*; une chaîne *162*, passant sur ce pignon, passe également sur un pignon *163* installé sur un boulon *164* fixé au bâti; un petit pignon, solidaire avec le pignon *163*, met en mouvement une deuxième chaîne *166* qui passe sur un grand pignon *167*, calé sur l'arbre *153*.

170 est une poignée qui, par l'intermédiaire des roganes d'embrayage et de débrayage ordinaires *171* et *172* (voir figure 1), peut effectuer, à volonté, la mise en mouvement ou l'arrêt de la machine.

APPRÊTS. — **Mouilleur ou gommeur au large pour l'apprêt des tissus** (*Société Mathieu, Péronne et Humbert* B. F. 337863, 16 déc. 1903-29 avril 1904).

a est l'une des flasques du bâti fixe supportant tous les organes du mouilleur ou du gommeur; *b*, *c*, *d* sont des arbres servant d'axes à des roues *h*, *h*¹ et *l*, *e*, *f*, *g*, *h* sont des vis d'élargissement permettant de rapprocher ou d'éloigner, comme dans une rame, les organes qui supportent le tissu; *i*, *i*¹ sont



Mouilleur pour apprêts.

des pattes formant écrous et reliant deux à deux ces vis d'élargissement; *j* est un bâti mobile fixé aux pattes-écrous *i*, *i*¹; *k*, *k*¹ sont des roues à chaînes fixées à la plaque *j* par des colliers et glissant sur les arbres *b*, *c*.

l est une roue garnie de picots pour supporter le tissu; *m*, *m*¹ sont deux chaînes distinctes, sans fin, supportant le tissu à l'aide de platines à aiguilles, comme dans une rame; *n*, *n*¹ sont deux arbres portant des hérissons qui entraînent la chaîne *o*; *o* est une chaîne sans fin portant en *t* de petites entretoises; *p*, *p*¹ sont des galets permettant de resserrer l'un contre l'autre les deux brins de la chaîne; *q* est une bassine contenant le liquide, avec double fond *r* et trou de vidange *s*.

Le tissu arrive par la chaîne *m*¹, comme l'indiquent les flèches. Au point de contact tangentiel *y* de la roue à chaîne *k*¹ avec la roue *l*, il quitte la chaîne *m*¹ pour être pris par les picots de la roue *l*, et au point de contact tangentiel *x* de cette dernière avec la roue à chaîne *k*, il quitte la roue *l* pour être pris par la chaîne *m*. De la sorte, le tissu est toujours tendu et piqué pendant l'immersion dans le mouilleur ou gommeur, sans pour cela que les chaînes plongent dans le liquide, ce qui, dans bien des cas, serait nuisible aussi bien pour le liquide que pour les chaînes. On remarquera qu'aux points de contact tangentiels *x* et *y*, à droite et à gauche de la machine le tissu se trouve piqué en même temps par les aiguilles des chaînes sans fin *m*, *m*¹ et par les aiguilles de la roue *l*, placée un peu en retrait.

Les tabliers sans fin constitués par la chaîne *o* et les entretoises *t* empêchent les tissus grande largeur de fléchir et de toucher le fond de la bassine.

CUIR. — **Fabrication du cuir au moyen de matières colorantes** (*Zacharias* B. F. 329708, 25 févr.-4 août 1903).

D'après l'auteur, le tannage et la teinture seraient deux opérations identiques, et elles pourraient s'accomplir ensemble.

Les peaux et peausseries épilées et nettoyées comme d'ordinaire sont introduites dans le bain de tannage faisant partie de la fouloire.

Celle-ci contient une solution colorante appropriée qui renferme la matière colorante servant de matière tannante, à un degré de concentration correspondant à la nature et à la qualité du cuir à obtenir. D'ordinaire, on compte 0,2 à 3 % de matière colorante pour la peau humide; à la solution, on peut ajouter des ingrédients qui favorisent l'absorption de la matière colorante ou la séparation de la couleur, tels que acides, bases, sels alcalins ou alcalin-terreux. La solution colorante sera ajoutée peu à peu en deux heures et demie à trois heures, et le tannage prendra quatre à vingt-quatre heures ou un peu plus, suivant la nature de la matière colorante, sa qualité à fixer et sa vitesse de diffusion. Quand la couleur a pénétré jusqu'au cœur de la peau, on la laisse encore quelque temps dans le bain, puis on la retire; on la lave vigoureusement, et on lui fait subir les opérations complémentaires et finales, comme d'habitude.

Avant le lavage à fond, on peut, au besoin, employer un bain de fixation; si l'on a ajouté des acides, il conviendra d'employer un bain neutralisant. Après le bain fixateur ou neutralisant, on lave à fond, de la manière usuelle, le cuir ainsi fabriqué. En bien des cas, il convient, sans que ce soit absolument indispensable, de traiter les peaux d'abord dans une dissolution de sel marin; il est inutile de faire durer le traitement préalable au delà de quatre heures.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 91. — Tome VIII — 1er juillet 1904

APPLICATIONS DIVERSES EN GRAND DES HYDROSULFITES EN SOLUTION ET A L'ÉTAT LIQUIDE (1)

A. — Hydrosulfite en solution (2).

Le violet moderne (Durand, Huguenin et Cie) donne des nuances vives, d'une solidité qu'il est difficile d'atteindre à l'aide d'un autre colorant; mais son application est difficile, sinon impossible, parce que la laque colorée se précipite rapidement dans la couleur même : les nuances obtenues sont râpées et pointillées, les mattages striés.

Nous avons réussi à éviter cet inconvénient, en réduisant le colorant par une addition d'hydrosulfite au bain de mattage ou à la couleur d'impression.

On arrive alors à obtenir des nuances d'une égalité parfaite.

Violet M. — Mattage.

15 violet moderne poudre (D. H. C.).
15 hydrosulfite de soude ordinaire.
Empâter, puis ajouter
200 eau et environ.
20 acide acétique 6° jusqu'à solution.
50 gelée d'adragante.
20 glycérine.
500 eau distillée.
50 acétate de chrome 16°.
1000

Coupure.

100 adragante.
40 glycérine.
5 hydrosulfite.
5 ac. acétique 6°.
1000

(1) Pli cacheté n° 1345 du 7 octobre 1902. Société de la Manufacture Émile Zundel (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 36).

(2) *Nous avons publié à plusieurs reprises divers articles sur le rongeage par l'hydrosulfite-formaldéhyde* (R. G. M. C., 1904, p. 66 et 130).

Vu l'importance des procédés découlant de l'emploi de ce produit et les questions de priorité soulevées par ses découvertes, nous croyons devoir reproduire in extenso *les divers plis cachetés relatifs à ces corps.*

Nous remercions la Manufacture Émile Zundel d'avoir mis à notre disposition les échantillons venant à l'appui des méthodes décrites.

La solution du colorant doit être décolorée, sinon l'on augmente l'hydrosulfite; il faut cependant éviter un grand excès qui appauvrit la nuance.

Il faut environ 8-9 cc. de notre hydrosulfite de soude liquide pour décolorer 20 cc. de sulfate de cuivre ammoniacal, renfermant 25 gr. de cuivre métallique par litre ou 4 à 4 cc. 1/2 pour décolorer 1 litre solution de carmin d'indigo renfermant 0,5 gr. indigotine par litre.

Traitement : après le mattage au foulard et séchage en hot-flue, on passe au petit Mather-Platt (pour égaliser) puis vaporise une heure à la continue, et savonne au large.

Les nuances claires sont vaporisées une heure avant l'impression du rongeant; le rongeage s'effectue au Mather-Platt.

Le violet moderne peut être nuancé par d'autres colorants au chrome, tels que le bleu d'alizarine; réduit par un excès d'hydrosulfite et fixé à l'aide de l'acétate de magnésie, il peut être employé comme enluminage sur noir Prud'homme.

A titre de curiosité, nous mentionnons les deux applications intéressantes de l'hydrosulfite de soude qui suivent :

I. — Mattage au foulard en bain d'indigo réduit.

Ce procédé ne réussit que sur tissu mercerisé; l'appareil employé se compose d'un petit châssis à roulette, recevant la solution d'indigo par un tuyau perforé, et de deux rouleaux exprimeurs.

Les conditions à observer pour la réussite sont les suivantes :

1° La mousse doit être évitée à l'entrée de la pièce; cela s'obtient en faisant entrer la pièce entre deux planchettes formant une fente;

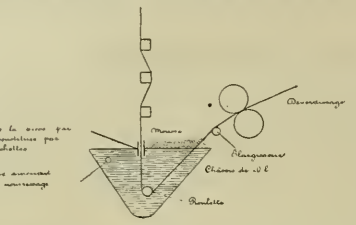
2° Le châssis doit toujours être plein, le nourrissage continuel;

3° Éviter les plis de l'entrée.

La solution d'indigo réduit servant au nourrissage renferme au maximum 10 gr. d'indigo

par litre; la production est de 16 pièces de 100 m. à l'heure.

On obtient par un seul passage des nuances claires et moyennes, d'une égalité et d'une



régularité parfaites, comme il est difficile de les obtenir sur cuve.

La solidité au savon laisse malheureusement à désirer; la teinture étant trop superficielle.

II. — Bains de mattages renfermant à la fois une matière colorante basique, le tannin et l'hydrosulfite.

En présence d'acide acétique la *leucobase* ne précipite pas par le tannin; les nuances sont beaucoup plus solides au savon que celles obtenues par deux mattages séparés, soit mattage en matière colorante et émétique, suivi d'un séchage et d'un foulardage en tanin. La nuance est aussi plus régulière, mais, chose curieuse, la solidité à la lumière laisse à désirer.

Formule essayée en grand.

1 bleu méthylène.
150 acide acétique 6°.
200 eau, dissoudre

30 hydrosulfite de soude liquide.
100 eau.

6 tanuin 1 : 1.
100 acide acetique 6°.
200 eau.
80 gomme Sénégal 1 : 1.

10 acétate de zinc.
100 eau.

1000

B. — Hydrosulfites solides.

La « Badische Anilin und Sodafabrik » a pris un certain nombre de brevets concernant la préparation d'hydrosulfites solides et leur emploi comme rongeants et réserves pour couleurs sur soie, comme rongeant sur rouge paranitraniline teint, et comme fixateur de l'indigo à la vapeur.

Tous ces procédés n'ont, à notre connaissance, pas trouvé d'application sérieuse en grand; aucune des formules préconisées ne nous a d'ailleurs réussi.

L'emploi que nous avons cherché à faire des hydrosulfites en *impression* est basé, en première ligne, sur leur insolubilité, condition première de leur stabilité.

En effet, l'hydrosulfite de zinc en pâte concentrée, dans laquelle le produit ne peut se dissoudre grâce à la présence de sels précipitants et à l'insuffisance d'eau, ne perd pas son titre pendant des semaines. Nous en indiquons la préparation ci-dessous. Par contre, il se décompose lentement par dilution avec l'eau, et rapidement par addition d'alcalis caustiques qui le dissolvent complètement.

Le produit en pâte peut être séché à une température assez élevée, sans décomposition.

Comme toute dissolution d'hydrosulfites s'oxyde rapidement à l'air, on ne peut l'employer en impression.

La « Badische » ne semble pas s'être suffisamment rendu compte de ce fait, car, dans la plupart de ses recettes elle recommande soit une dissolution de son hydrosulfite-zincosodique dans l'eau tiède, soit une addition d'ammoniaque.

Notre couleur, qui est stable, contient de l'hydrosulfite de zinc broyé ne réagissant *qu'au vaporisage*, grâce à la présence d'un sel de soude facilement décomposable et à acide volatil, tel que le carbonate de soude (1) et l'acétate de soude, susceptible de transformer l'hydrosulfite de zinc en hydrosulfite de soude.

Parmi les hydrosulfites en pâte mis en vente par la « Badische », on trouve le sel zincosodique (Zinknatrium-Hydrosulfit); ce sel est suffisamment stable, voir insoluble, pour être appliqué en impression; nous nous sommes cependant arrêtés à l'hydrosulfite de zinc breveté par les « Farbwerke Hœchst » (D. P. 130403 Kl. 12) qui est d'une pureté plus grande et qui donne des résultats sensiblement supérieurs en impression.

Nous avons simplifié le procédé de Hœcht en supprimant le refroidissement extérieur et en mettant à profit l'absorption de chaleur produite par le mélange de glace avec l'acide, d'une part, et le bisulfite, d'autre part: voici comment nous procédons :

Dans une cuve en bois de 200 litres on met :

100 k. de bisulfite à 26 % SO^2.
20 — de glace.
La température s'abaisse à env. — 6°. — On tamise à part :
10 — poudre de zinc.
5 lit. eau glacée et ajoute ce mélange rapidement au bisulfite; la température monte à + 30° C. On ajoute par un tube, allant au fond de la cuve, la solution de
14 k. acide sulfurique 52°.
13 — litres eau glacée.
13 — de glace.
La température de cette solution descend également à env. — 6° C. Par l'addition d'acide la réaction continue: le thermomètre monte à env. 42° C. On abandonne le mélange pendant deux heures environ, en remuant de

(1) Une partie de carbonate sert à saturer l'acidité du produit, d'où la légère effervescence.

temps en temps et l'on s'assure que le liquide surnageant ne contient plus que très peu d'hydrosulfite. On décante, filtre le sel cristallin, et le presse, ce qui donne environ 45 k. de produit exprimé, que l'on met avec de l'eau à

50 k. On broie de suite aussi finement que possible, puis l'on ajoute

33 k. de gomme Sénégal épaisse.

Ce mélange est nommé « broyé A ».

Un point essentiel pour la bonne réussite, et qui n'est pas mentionné dans les brevets, est le broyage poussé à fond du produit qui se compose, comme le sel zincosodique vendu par la « Badische » d'ailleurs, de cristaux durs et trop grossiers pour permettre l'emploi direct.

Application de l'hydrosulfite de zinc solide au rongeage de la soie.

Le premier procédé de la « Badische », breveté en 1901 (D. P. 26220) ne réussit pas par suite de l'absence d'alcali.

La « Badische » a corrigé ce défaut dans la suite (D. P. 30231 et B. F. 318997) en ajoutant de l'ammoniaque et procédant par réserve ; mais cette addition d'alcali *caustique* nous ramène de nouveau aux inconvénients déjà exposés ci-dessus.

Notre blanc se conserve une huitaine de jours et donne d'excellents résultats; en voici la composition :

Blanc S.

620 broyé A.
60 soude Solvay.
220 broyé de blanc de zinc à la glycérine 1 : 1.
100 gomme Sénégal épaisse.
1 000

Après l'impression, on vaporise 4 minutes au petit vaporisage Mather-Platt avec beaucoup de vapeur humide, lave, avec de l'acide sulfurique 2° B., lave, sèche.

En remplaçant le carbonate par l'acétate ou le bicarbonate, les couleurs sont encore plus stables, mais rongent moins bien.

Le blanc S n'a aucun des nombreux inconvénients que l'on connaît au rongeant bisulfite et poudre de zinc, et donne de bien meilleurs résultats.

Application de l'hydrosulfite de zinc solide comme rongeant sur rouge paranitraniline.

Dans ce cas spécial, l'hydrate stanneux est particulièrement apte à remplir son rôle double d'alcali faible et de réducteur. La couleur à laquelle nous nous sommes arrêtés a la composition suivante :

Blanc R.

120 hydrate stanneux pâte (1,2 = 1 se d'étain).
700 broyé A.
100 acétate de soude.
80 sel marin pulvérisé.
1000

Nous vaporisons ce blanc 4 minutes 1/2 au petit vaporisage Mather-Platt, lavons, acidons en acide sulfurique, 1° 1/2 B., séchons, chlorons légèrement sur tambour.

Ce chlorage est indispensable, non pour améliorer le blanc, mais pour sa bonne conservation. En omettant de chlorer, le blanc devient gris au bout de peu de temps.

Ce phénomène doit être attribué à une oxydation à l'air de la diamine formée lors de la réduction du rouge et non à la présence de l'étain, car, en remplaçant l'hydrate stanneux par l'hydrate de zinc, la gelée d'alumine ou le carbonate de chaux, on constate le même inconvénient.

Le chlorure de chaux transforme sans doute la paradiamine en paraquinonedichlorediimide (Voy. *Berl. Ber.* XII, p. 47) d'après une réaction découverte par Krause ; cette quinone se volatilise au séchage.

Le blanc que fournit ce procédé, est irréprochable; même dans les finesses, l'impression est nette et le rouge beau et régulier comme en général tout rouge teinture uni. La fibre n'est pas altérée du tout, ce qui nous permet de ronger des tissus fins.

Outre ces avantages, le nouveau procédé a celui de revenir meilleur marché que les fabrications connues.

Application de l'hydrosulfite de zinc solide à la fixation de l'indigo en impression.

La « Badische » (brev. fr. 306137 a recommandé d'abord de foularder le tissu dans une solution à 5 % de borax ou en silicate 6° B., puis d'imprimer une couleur renfermant de l'indigo, de l'hydrosulfite zincosodique et de la gomme.

Dans un brevet ultérieur (28146) elle supprime le mattage préalable; la couleur renferme de l'indigo, de l'hydrosulfite zincosodique (40 p. 1000) et de l'acétine, ou de la glycérine ou encore de l'huile pour rouge.

Cette couleur donne des résultats médiocres et exige des conditions toutes spéciales de vaporisage (absence d'air).

Pour bien se réduire et se fixer, l'indigo demande, de plus, une certaine quantité d'alcali.

Notre couleur est faite comme suit :

Bleu I.

660 broyé A.
250 indigo broyé.
90 soude Solvay.
1 000

Indigo broyé.

120 indigo « rein ».
520 glycérine.
360 gomme Sénégal épaisse.
1 000

Coupure pour bleu I.

300 broyé A.
150 glycérine.
50 soude Solvay.
500 gomme Sénégal épaisse.
1 000

Une plus grande quantité de soude doit être évitée, car elle ralentit la réduction de l'indigo et la rend incomplète; la couleur rend moins.

On peut remplacer le carbonate par de l'acétate de soude, ce qui permet d'incorporer de l'indigo au blanc R, pour ronger du bleu sur rouge.

Après l'impression, nous vaporisons environ une minute au petit vaporisage Mather-Platt, sans précautions spéciales; l'indigo se réduit complètement et prend une couleur jaune verdâtre; un vaporisage de plusieurs minutes ne nuit pas.

L'indigo réduit se trouvant sur la pièce s'oxyde très lentement à l'air sec; on passe la marchandise en solution 5 % de carbonate de soude, exprime de suite et déverdit en laissant reposer en tas pendant environ une heure, puis on lave, acide pour enlever le sulfite, lave, savonne et sèche.

Ce procédé permet d'obtenir avec sûreté et régularité n'importe quelle hauteur de ton; la couleur couvre bien, même en grande surface. Les nuances claires ne sont ni pointillées, ni râpées, et résistent un peu mieux au savon bouillant que celles faites au sel d'indigo.

Le nouveau procédé est très bon marché et permet l'application simultanée de couleurs se fixant par un court vaporisage, telles que le noir d'aniline.

La Société « E. Zundel », de Moscou, prend date de l'application en grand et avec succès :

1° De l'hydrosulfite de soude en solution aux mattages et couleurs d'impression faites avec des couleurs au chrome du genre du violet moderne. Ce procédé date de juin 1901.

2° De l'hydrosulfite de zinc solide pour ronger des fonds teints sur soie.

3° De l'hydrosulfite de zinc solide pour ronger du rouge paranitriline.

4° De l'hydrosulfite de zinc solide pour fixer l'indigo par vaporisage au petit appareil Mather-Platt.

L'application de l'hydrosulfite de soude à la fixation du violet moderne est due à une observation personnelle de M. J. Frossard.

L'étude des hydrosulfites solides est due à MM. Ch. Sunder et G. Thesmar.

Ci-joint des échantillons à l'appui (1).

N° 1 à 11. — Diverses applications du violet moderne en mattage, seul et nuancé en tons foncés et clairs.

N° 12. — Application du violet moderne en impression directe,

N°s 13, 14, 15. — Couleurs directes sur soie rongées.

N°s 16 et 17. — Rouge paranitraniline rongée.

N°s 18 à 21. — Indigo-vapeur à l'hydrosulfite.

N° 22. — Indigo-vapeur à l'hydrosulfite associé au noir d'aniline.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

APPLICATION DE L'HYDROSULFITE FORMALDÉHYDE COMME ENLEVAGE SUR LE ROUGE DE PARANITRANILINE ET D'AUTRES COULEURS (1)

Par M. C. KURZ.

Le présent pli cacheté a pour but de me garantir la priorité pour une nouvelle couleur, rongeant d'une façon parfaite le rouge fini de paranitraniline, les couleurs diamines et directes, ainsi que les tissus teints en colorants basiques sur mordant de tannin émétique.

Le blanc obtenu par ce procédé est de beaucoup meilleur que celui obtenu par les rongeants employés jusqu'à ce jour, tels que les couleurs au sel d'étain, chlorates et prussiates, etc.

La couleur n'étant pas acide, il n'y a aucune attaque des tissus ni des doubliers à craindre, et l'économie réalisée de ce côté est assez importante.

On évite ainsi également les précautions à prendre dans le vaporisage des couleurs au sel d'étain, ou aux chlorates, qui attaquent toujours la fibre pendant cette opération.

La couleur coûte aussi moins cher que les réserves concentrées de sel d'étain, qu'on emploie pour réserver le rouge de paranitraniline et le grenat de naphtylamine. L'acidage final, dans ce cas, devient aussi inutile avec le nouveau rongeant.

En opérant sur rouge de paranitraniline fini, la commodité du travail de l'impression est augmentée également, puisqu'on n'a plus à se préoccuper de la plus ou moins bonne conservation du tissu préparé en naphtol. Le rouge est, partant de là, plus régulier, et on économise du temps.

La couleur d'impression type est la suivante :

370 gr. épaississant de gomme Sénégal.
400 — hydrosulfite solide de la « Badische ».
150 — formaldéhyde 40 %.
80 — glycérine.

Imprimer, vaporiser de 4 à 8 minutes au Mather-Platt, laver, savonner et chlorer s'il y a lieu. Dans la plupart des cas, comme pour le rouge de paranitraniline, le blanc est parfait après un simple lavage.

NOTE SUR LES DÉRIVÉS DE L'ACIDE HYDROSULFUREUX ET LEURS APPLICATIONS EN IMPRESSION (2)

Dans un pli précédent (n° 1345), daté du 17 septembre dernier, nous résumions les recherches que nous avions entreprises sur

(1) Pli cacheté n° 1357 du 1er décembre 1902 (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 46).

(2) Pli cacheté n° 1361 du 15 décembre 1902. Société de la Manufacture Émile Zundel (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 48).

l'hydrosulfite de zinc solide et sur son emploi en impression pour le rongeage sur soie, le rongeage du rouge paranitraniline fini et la fixation directe de l'indigo sur coton. L'exécution pratique et suivie des procédés mentionnés nous a donné entièrement satisfaction et a abouti, notamment pour l'indigo, à une grande fabrication régulière et importante des articles en question.

Le rongeage du rouge paranitraniline décrit dans le même pli, tout en réussissant fort bien sur tissus fins et sur satin ordinaire, nous donna de moins bons résultats lors de son application sur satin mercerisé. Ce mécompte provenant, d'une part, d'une impression imparfaite sur un tissu acceptant difficilement la couleur, était, d'autre part, attribuable à l'état de précipitation de l'hydrosulfite de zinc dans la couleur, inconvénient qu'aggravait encore la présence d'hydrate stanneux également insoluble. Le tissu, en absorbant un liquide exempt de tout pouvoir réducteur, laissait à sa surface la presque totalité des principes actifs et, de ce fait, le rongeage ne pouvait être que superficiel. De plus, l'étain contenu dans la couleur comportait, dans le cas éventuel d'une élimination imparfaite lors du finissage, le danger d'une altération ultérieure du blanc rongé. Enfin le broyage de l'hydrosulfite de zinc au degré d'extrême finesse exigé particulièrement dans ce cas offrait de sérieuses difficultés.

Nous avons pu écarter tous ces inconvénients par l'application de certains dérivés de l'acide hydrosulfureux réunissant, en eux, les propriétés requises de stabilité et de solubilité, et que nous avons découverts en les produits de condensation de la formaldéhyde avec les sels de l'acide hydrosulfureux. Ces produits qui, par analogie au formaldéhyde-bisulfite, constituent probablement des *formaldéhydes-bihydrosulfites*, se forment avec grande facilité et avec un fort dégagement de chaleur lorsqu'on mélange les composants.

Le sel de soude s'obtient aisément par addition de formaldéhyde 40 % à l'hydrosulfite de soude solide, préparé par précipitation de sa solution aqueuse à l'aide du sel marin. La dissolution est instantanée et le dégagement de chaleur intense. Par cristallisation fractionnée, on réussit à isoler de ce liquide la combinaison formée, qui se sépare en dernier lieu sous forme de petites aiguilles blanches très solubles dans l'eau.

Le sel de zinc se prépare, comme la combinaison précédente, par addition des composants. La réaction est plus lente qu'avec l'hydrosulfite de soude, mais elle peut être activée par l'addition d'une petite quantité d'acide minéral dilué. Le sel de zinc obtenu est moins soluble dans l'eau que la combinaison sodique correspondante.

Pour la préparation de ce composé de zinc, l'hydrosulfite de zinc obtenu d'après la méthode décrite dans notre pli précédent nous sembla, tant au point de vue de sa coloration que de son titre, ne pas remplir les conditions nécessaires de pureté. Nous avons réussi, après quelques modifications, à régler la cristallisation des produits de réaction et à réaliser ainsi leur séparation complète. Dans ses grandes lignes, le procédé modifié, tel que nous l'employons, est le suivant : on opère la préparation de l'hydrosulfite en présence d'une plus grande quantité de glace, de façon à ce que la température finale ne dépasse pas + 10° C. La poudre de zinc et l'acide sulfurique sont ajoutés simultanément et aussi rapidement que possible, en mélangeant vigoureusement. On remue encore 10 minutes, laisse reposer également 10 minutes, et décante du gros précipité gris noir qui s'est déposé et qui contient, outre les impuretés provenant de la poudre de zinc (plomb, sulfures métalliques etc.), une grande quantité de sulfites. Le liquide décanté constitue une solution concentrée d'hydrosulfite de zinc. Après une heure de repos, ce dernier commence lentement à se séparer à l'état solide. Sa précipitation peut être activée en chauffant vers 30 à 40°, ou, mieux encore, elle est rendue immédiate et plus complète si l'on précipite par le sel marin. Le produit cristallin obtenu est parfaitement blanc. Comme titre, il est d'un tiers plus concentré que notre ancien produit. Nous le considérons comme de l'hydrosulfite de zinc ; cependant il n'est pas exclu qu'il puisse contenir des quantités notables de sodium combiné.

Ce procédé, ainsi employé, se distingue particulièrement par le bon rendement en hydrosulfite qu'il fournit, et diffère en ceci, avantageusement de la méthode consistant à précipiter l'hydrosulfite de soude de sa solution aqueuse par le sel marin, dont les rendements sont de beaucoup inférieurs.

Additionné de formaldéhyde et de peu d'acide, l'hydrosulfite de zinc se dissout au premier moment et sépare, en refroidissant, une partie du produit de condensation sous forme de paillettes blanches.

Outre ce mode de préparation, le produit en question se forme, comme nous avons pu le constater, lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes un mélange de formaldéhyde-bisulfite, acide acétique et poudre de zinc. Cette méthode, qui, à en juger par le pouvoir rongeant du liquide obtenu, donne un bon rendement, a l'avantage d'éviter la préparation préalable de l'hydrosulfite. Elle a l'inconvénient d'exiger l'évaporation d'une quantité relativement grande de liquide.

Un autre procédé, qui souffre malheureusement du même défaut, consiste à ajouter directement la formaldéhyde au produit de réaction de la poudre de zinc avec le bisulfite de soude à 35° B. La liqueur séparée du précipité formé possède un pouvoir rongeant considérable, mais cependant insuffisant pour en permettre, sans concentration préalable, l'emploi direct dans une couleur.

Par addition de carbonate de soude à sa solution aqueuse, le sel de zinc est transformé en sel de soude, avec précipitation simultanée de carbonate de zinc.

Ces produits de condensation, quels qu'ils soient, présentent la particularité surprenante de ne manifester en aucune façon leur pouvoir réducteur et de se comporter, dans les conditions ordinaires du moins, comme des corps indifférents. En solution, ils ne réduisent pas le carmin d'indigo, ni le cuivre ammoniacal, de sorte que l'hydrosulfite qu'ils contiennent se soustrait à toute titration et semble, de prime abord, avoir été détruit lors de la combinaison. En dépit de ces apparences trompeuses, l'acide hydrosulfureux existe dans la combinaison à l'état latent. Les produits en question, bien que dissous, sont non seulement parfaitement stables à froid, mais supportent, en présence de peu d'acide, l'ébullition sans décomposition appréciable. Sous pression réduite, la concentration s'opère sans altération aucune. Ces solutions concentrées obtenues soit par l'ébullition, soit par évaporation dans le vide, rongent très bien le rouge paranitraniline. Il faut en conclure que ce n'est qu'au vaporisage que la combinaison se scinde en ses composants et que l'hydrosulfite acquiert la faculté de faire valoir son pouvoir réducteur.

Toutefois les deux sels mentionnés ne résistent pas d'une manière égale à l'action de la vapeur. Tandis que le sel de soude provoque un rongeage en complet déjà après 4 minutes de vaporisage, le sel de zinc employé tel quel exige, pour produire le même résultat, un vaporisage d'au moins 15 minutes et fait ainsi preuve d'une stabilité vraiment étonnante pour un dérivé de l'acide hydrosulfureux. Cependant la durée du vaporisage peut être réduite si l'on ajoute à la couleur un sel de sodium capable de produire intermédiairement, par double décomposition, la combinaison sodique plus facilement dissociable. Dans ce but, tous les sels de sodium ne sont pas également appréciables et agissent très différemment. La nature de l'acide contenu, dont les fonctions consistent évidemment à s'emparer du zinc, est d'une grande importance, et il semble que, seuls, certains acides forts soient capables de remplir ce rôle. Ainsi, l'acétate de soude, que nous avons essayé à cet effet, n'a pas donné de résultats satisfaisants; par contre, une addition de sel marin a mené au but en provoquant un rongeage complet également au bout de 4 minutes de vaporisage.

Grâce à son puissant pouvoir réducteur, le formaldéhydehydrosulfite est susceptible de trouver des emplois très variés en impression. Par son intermédiaire, on est à même de perfectionner nombre de fabrications importantes, en y apportant des simplifications et des améliorations de nature diverse; plus encore, on a la possibilité de réaliser des modes de fabrication nouveaux qui, par les moyens couramment usités, ne pouvaient être exécutés.

Le formaldéhydehydrosulfite peut remplacer avantageusement, dans leurs fonctions, la plupart des réserves et rongeants réducteurs habituellement employés. Il réserve le bleu nitroso et fournit avec certaines additions un blanc réserve sous noir d'aniline qui, notamment sur soie, nous a donné de fort beaux résultats. Il ronge avec facilité la plupart des colorants azoïques directs, même lorsqu'ils sont teints en nuances très foncées; de même, il donne de beaux rongés sur teintures de soie. Il trouve, en outre, une application très importante dans le rongeage du rouge paranitraniline fini. Même sur des rouges concentrés et contenant de fortes quantités de matières grasses, il donne un blanc parfait et inaltérable, et qui ne perd rien de sa blancheur par un cuivrage ultérieur. On obtient ainsi commodément et simplement l'article bistre rongé, dont la fabrication par le procédé habituel présente tant d'inconvénients,

Parmi les méthodes de fabrications nouvelles que la formaldéhyde-hydrosulfite permet de réaliser, il convient de mentionner, d'une part, le rongeage direct du rouge de paranitraniline préalablement cuivré, qui fournit l'article bistre déjà indiqué, et, d'autre part, le rongeage du grenat α-naphtylamine fini.

Additionné d'acétate de soude, le formaldéhyde-hydrosulfite constitue, en outre, un rongeant-réserve sur rouge paranitraniline soubassé de noir d'aniline et empêche même le développement du noir d'aminodiphénylamine, qui, par d'autres moyens, ne se laisse réserver qu'avec la plus grande difficulté.

Employé de la même façon sur rouge paranitraniline matté en noir d'aniline, le formaldéhydehydrosulfite fournit, d'une façon parfaite, l'article bistre rongé décrit par M. Henri Schmid.

Il permet, de plus, par différents procédés, la réalisation de rongeages colorés. Ainsi, outre le rongeage bleu à l'indigo mentionné dans notre pli précédent, il donne, avec addition de ferrocyanure ferreux et d'albumine, un bleu de Prusse d'une vivacité remarquable.

Ci-joints des échantillons (1) pris sur des pièces fabriquées d'après les procédés indiqués :

N°s 1 et 2. — Indigo vapeur.

N° 3. — Indigo vapeur associé à du noir d'amidodiphénylamine.

N°s 4 et 5. — Noir Prud'homme réservé sur soie.

N° 6. — Teinture bleu direct rongé sur soie.

N°s 7 et 8. — Rouge paranitraniline fini rongé.

N° 9. — Rouge paranitraniline en teinte plus foncée rongé.

N° 10. — Est le n° 9 cuivré après rongeage.

N° 11. — Article H. Schmid. Rouge paranitraniline fini matté en noir Prud'homme et rongé réservé.

(1) Tous ces échantillons sont conservés dans les archives de la Société industrielle.

N° 12. — Grenat α-naphtylamine fini rongé.

N°s 13 et 14. — Bleu méthylène et méthylène-héliotrope mattés avec tannin en bain réduit par l'hydrosulfite sur tissu huilé et avec passage en émétique. Fabrication courante.

NOTE SUR UN BISTRE AZOÏQUE (1)

Une note, publiée par M. E. Blondel dans le numéro d'avril de la *Revue générale des matières colorantes* de l'année 1899 (p. 122), mentionnant la réaction du paranitrodiazobenzène sur le brun Bismarck et la Vésuvine, nous avait amené à cette époque à étudier cette réaction, à l'étendre à d'autres colorants de constitution analogue, et à en chercher l'application à un article rongé.

La nuance la plus intéressante est le bistre fourni par la chrysoïdine : elle se distingue par ses qualités de grande vivacité et solidité ; mais la difficulté d'obtenir des rongeants convenables a fait abandonner cet article à cette époque.

Ce n'est que l'introduction du rongeant à l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde dans notre fabrication qui nous a permis de réaliser l'article en question.

Ce réducteur est indiqué par excellence comme rongeant sur bistre chrysoïdine, et il fournit, en effet, des résultats parfaits, comme le prouvent les échantillons ci-joints.

La marche à suivre pour la fabrication de ce bistre rongé est la suivante :

Foularder dans une solution de chrysoïdine à 20 gr. par litre.

Passer au large dans un bain de diazo-paranitraniline à raison de 27 gr. nitraniline par litre.

Laver, savonner 10 minutes à 50° C., sécher.

Imprimer le blanc à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Passer pendant 2 à 4 minutes au petit Mather-Platt en donnant beaucoup de vapeur.

Savonner au large 2 minutes à 50° C.

Chlorer au tambour.

RAPPORT SUR LES PLIS CACHETÉS PRÉCÉDENTS (2)

Par M. Henri SCHMID.

La première partie du pli 1345 du 7 octobre 1902 traite de quelques nouvelles applications de l'hydrosulfite *en solution*.

Ce dernier s'emploie avec succès pour la fixation de certaines matières colorantes insolubles de la famille des gallocyanines, telles que le violet moderne de Durand, Huguenin et Cie. Ce colorant, que nous devons aux recherches de nos collègues MM. de la Harpe et Vaucher, se trouve dans le commerce sous forme de leucodérivé soluble, qui a l'inconvénient de s'oxyder facilement à l'air et de se précipiter. En montant le bain de mattage ou la couleur d'impression avec un mélange de violet moderne et d'acétate de chrome, additionné d'hydrosulfite liquide, cet inconvénient n'a plus lieu, et on réalise par la suite des teintes d'un uni parfait.

Le violet moderne, grâce à sa vivacité et à sa solidité, se prête, fixé sur mercerisé, particulièrement bien à l'imitation de l'article foulard teint en bleu vif parsemé de dessins blancs ; l'enlevage se fait aisément au chlorate-prussiate. Les tons plus bleutés s'obtiennent par mélange avec le bleu d'alizarine, le bleu gallamine, etc.

Une série d'échantillons de bleus foncés, rivalisant comme brillant avec les couleurs basiques au tannin, et de bleus clairs, rongés en blanc et en multicolore, présente ce joli article sous un aspect des plus remarquables.

Une autre application de l'hydrosulfite *en solution* est la teinture des tissus de coton par mattage dans un bain renfermant à la fois matière colorante basique et tannin, en présence d'hydrosulfite et d'acide acétique ; elle repose sur l'observation que les leuco-bases des colorants d'aniline ne sont plus précipitées par l'acide tannique. Le bain reste clair, même en présence d'un précipitant du tannin tel que l'acétate de zinc, pourvu que le tannate de zinc, de son côté, soit maintenu en dissolution par un excès d'acide acétique. Cette fabrication, cependant, a subi par la suite une légère modification : le bain de mattage hydrosulfureux, exempt de zinc, a été appliqué sur tissu huilé, et le vaporisage a été suivi du fixage en émétique.

Il n'est pas sans intérêt historique de rappeler, à cette occasion, le tour de main que M. Camille Kœchlin a pratiqué, il y a vingt-cinq ans, en réduisant jusqu'à décoloration certaines couleurs d'impression basiques au tannin, par exemple le bleu méthylène, moyennant un mélange de poudre de zinc et de bisulfite, ajouté aux couleurs finies. M. Kœchlin obtenait de cette manière des teintes d'une parfaite égalité. C'était une vraie réduction à l'hydrosulfite visant au même but que le procédé de la Manufacture Zundel.

La seconde partie du pli 1345 s'occupe des hydrosulfites *solides*.

Le mérite d'avoir fait entrer la belle découverte de M. Schützenberger dans une nouvelle phase d'application en transformant l'hydrosulfite de soude qui, jusque-là, ne pouvait être obtenu que sous forme de dissolutions relativement peu concentrées, en produits solides d'une grande efficacité intrinsèque, revient à la « Badische Anilin und Sodafabrik ». Cette maison, dans le brevet allemand 112 483, s'est fait protéger la préparation de *sels hydrosulfureux*

(1) Pli cacheté n° 1378 du 7 avril 1903. Société de la Manufacture Emile Zundel (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 54).

(2) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 55.

solides, simples et doubles, par voie de précipitation moyennant du sel de cuisine, méthode imaginée par M. Bernthsen.

Cependant, un des buts que la « Badische » a visé avec ce brevet n'a pu être atteint. Cette maison se proposait de tirer profit de ces nouveaux produits pour créer des couleurs d'enlevage très concentrées et très puissantes, susceptibles de remplacer les rongeants réducteurs employés jusqu'à présent, et qui sont entachés des inconvénients qu'on leur connaît.

L'extrême facilité de décomposition qui caractérise les hydrosulfites solides *solubles* a formé, dès le début, un obstacle insurmontable à leur emploi pratique dans l'impression. Même l'hydrosulfite sodico-zincique, plus stable que l'hydrosulfite de soude simple et lancé par la « Badische Anilin und Sodafabrik » en 1901, n'a pas pu recevoir une application industrielle, ni comme rongeant sur couleurs azoïques, ni pour la fixation de l'indigo comme couleur vapeur. La raison de cet insuccès réside principalement dans le simple fait que toute dissolution d'hydrosulfite s'oxydant rapidement à l'air ne peut être employée en impression. L'hydrosulfite double de zinc et de soude, quoique beaucoup moins soluble que l'hydrosulfite sodique, se trouve, en effet, dans la couleur, à l'état de dissolution partielle, sinon totale, et ne saura donc supporter ni la conservation, ni le travail prolongé au rouleau, ni le séchage sur le tissu sans perdre de son pouvoir rongeant.

Partant de la considération que cette rapidité d'oxydation que subissent les hydrosulfites dans les couleurs d'impression est à attribuer à leur solubilité et à leur état de dissolution, l'idée des chimistes de la maison Zundel de leur substituer des sels insolubles était aussi logique que judicieuse. Leur choix s'est arrêté sur l'*hydrosulfite de zinc*, qui, cristallin et difficilement soluble, est d'une stabilité remarquable et se conserve, incorporé dans une couleur à la gomme, pendant des semaines. Nous avons vu qu'il suffit de lui adjoindre un sel à base de soude (carbonate ou acétate) pour le transformer, pendant le vaporisage, en hydrosulfite de soude facilement soluble, capable de produire l'effet d'enlevage voulu.

Les articles qui s'attachent à l'emploi de l'hydrosulfite de zinc et qui se trouvent représentés dans le pli par des échantillons d'une parfaite exécution, sont le blanc enlevage sur soie, sur rouge paranitraniline et surtout l'indigo vapeur imprimé et fixé *sans préparation préalable du tissu en glucose*.

Inutile d'insister sur l'importance de ce nouveau mode de fixation de l'indigo qui offre un intérêt de premier ordre, qu'il soit effectué à l'aide de l'hydrosulfite de zinc ou de l'hydrosulfite-formaldéhyde; c'est une fabrication qui, grâce à son bon marché et à sa simplicité, ne tardera pas à supplanter, dans l'article chemise, celle au sel d'indigo de Kalle, dans l'article robe celle de Schlieper et Baum.

Aujourd'hui l'hydrosulfite de zinc est un article commercial; c'est l'*hydrosulfite Z* des *Farbwerke* de Hœchst, une pâte grise, bien divisée et d'une bonne stabilité. C'est le rongeant par excellence du bordeaux d'α-naphtylamine, qui, par les composés doubles d'hydrosulfite et de formaldéhyde, n'est que difficilement détruit.

Malheureusement, les couleurs d'enlevage à l'hydrosulfite de zinc, ne faisant pas exception à la règle, présentent les inconvénients de toutes les couleurs insolubles d'une grande densité, c'est de produire facilement un dépôt malgré un broyage soigneux, d'encrasser la gravure et de n'exercer, pendant le rongeage, qu'une action plus ou moins superficielle sur les fonds à enlever. C'est pour cela qu'il faut les travailler à la brosse rotative et qu'elles ne se prêtent pas mieux à l'impression de marchandises grattées qu'à celle de tissus mercerisés, comme les inventeurs l'indiquent eux-mêmes. Pour ces sortes de tissus, il faut avoir recours à une autre espèce de composés hydrosulfureux stables qui forment l'objet du *pli cacheté n° 1361, du 15 décembre 1902*, de la Manufacture E. Zundel.

Quinze jours avant le dépôt de ce pli, M. Cam. Kurz de Darnétal a déposé, le 1er décembre 1902, un pli cacheté (N° 1357) « pour se garantir la priorité pour une nouvelle couleur, rongeant d'une façon parfaite le rouge fini de paranitraniline, les couleurs diamine et directes ainsi que les tissus teints en colorants basiques ». Ce pli est accompagné d'un échantillon blanc enlevage sur rouge para.

L'auteur prépare sa couleur d'enlevage en partant de l'hydrosulfite de soude solide de la « Badische Anilin und Sodafabrik » et en lui ajoutant de la formaldéhyde commerciale 40 %. En effet, une couleur chargée de ce mélange ronge au vaporisage le rouge para en blanc, tandis que la même couleur, exempte de formaldéhyde, imprimée à côté de celle de M. Kurz, ne marque pour ainsi dire pas sur le fond rouge, l'hydrosulfite subissant une oxydation avant terme dans la couleur et surtout, pendant le séchage, sur le tissu (voir échant. (1)).

M. Kurz a donc été le premier à préparer une couleur rongeant pratiquement à l'aide d'hydrosulfite et de formaldéhyde le rouge para et les couleurs diamine. Le principe de la réaction se trouve indiqué dans le pli cacheté de MM. Arthur Pellizza et Louis Zuber, déposé le 22 avril 1899, ouvert le 27 décembre 1899 et traitant de l'*Enlevage blanc sur rouge de paranitraniline et autres azoïques au moyen des combinaisons bisulfitées des cétones ou des aldéhydes et de la poudre de zinc*. Il est évident que le but de ces auteurs était de produire de l'hydrosulfite au vaporisage.

D'autre part, dans le « *Vade mecum* pour l'application des couleurs dérivées du goudron de

(1) Cet échantillon est déposé aux archives de la Société industrielle.

houille », novembre 1901, les *Farbwerke* de Hœchst ont mentionné l'addition de la formaldéhyde aux couleurs bisulfite et zinc, dans l'unique but d'augmenter leur stabilité, sans tenir compte de la propriété que possède ce mélange de ronger le rouge de paranitraniline.

Un mot sur la stabilité de la couleur d'enlevage préconisée par M. Kurz.

Il nous semble, tout d'abord, peu avantageux d'être obligé de partir de l'hydrosulfite de soude solide commercial pour composer une couleur d'impression quelconque, attendu qu'il est difficile, à cause de sa grande sensibilité à l'air, de manier ce corps pratiquement sans lui faire perdre une partie de son pouvoir réducteur. En le sortant des boîtes hermétiquement fermées qui le renferment et dans lesquelles on l'a recouvert d'une couche d'alcool pour mieux le préserver d'une oxydation prématurée, il attire l'oxygène atmosphérique avec une telle avidité qu'il s'échauffe et qu'il dégage de l'acide sulfureux. Il est nécessaire, par conséquent, de ne pas transvaser la partie de produit qu'on veut conserver ultérieurement, mais d'en transformer tout de suite la quantité totale en couleur d'impression.

Nous faisons observer que le bisulfite de soude qui se forme en premier lieu comme produit d'oxydation de l'hydrosulfite sodique :

$$Na^2S^2O^4 + H^2O + O = 2NaHSO^3$$

constitue non seulement une perte en pouvoir réducteur, mais encore, au moment de la confection de la couleur, une perte en formaldéhyde. En effet, il a pour celle-ci une plus grande affinité que l'hydrosulfite de soude, de telle sorte qu'il s'en empare avant ce dernier et forme du bisulfite-formaldéhyde.

Le bisulfite de soude peut, du reste, lui-même entraîner l'hydrosulfite encore intact dans une décomposition qui trouve son expression dans la formation de sulfite neutre et d'acide hydrosulfureux libre, instable, se décomposant de son côté avec dégagement de SO^2 et élimination de soufre (1) :

$$Na^2S^2O^4 + 2NaHSO^3 = 2Na^2SO^3 + H^2S^2O^4.$$

Enfin, à chaud, l'hydrosulfite de soude, d'après M. Bernthsen, peut subir la décomposition spontanée suivante :

$$2Na^2S^2O^4 + H^2O = 2NaHSO^3 + Na^2S^2O^3.$$

L'hydrosulfite de soude technique contient, en effet, des quantités variables, selon le degré de détérioration, d'hyposulfite, de sulfure et de sulfite de sodium. Il est bon de mentionner que ce dernier sel, s'il y a excès de formaldéhyde dans la couleur d'enlevage, se convertit, sous l'influence de l'aldéhyde, en bisulfite, qui reste combiné comme bisulfite-formaldéhyde, et en soude caustique (1) :

$$Na^2SO^3 + H^2O + CH^2O = H^2C\begin{matrix}OH\\NaSO^3\end{matrix} + NaOH.$$

Une couleur enlevage, exactement préparée d'après les données de M. Kurz, c'est-à-dire en réunissant dans la couleur l'hydrosulfite de soude solide la « Badische Anilin und Sodafabrik » et la formaldéhyde technique 40 % dans les proportions indiquées, bien qu'elle ronge à l'état fraîchement préparé le rouge paranitraniline et le bistre chrysoïdine, ne conserve pas longtemps son pouvoir réducteur. Déjà, au bout d'un jour de préparation, un commencement de décomposition s'y déclare et s'annonce par la mauvaise odeur (de H^2S) et par le noircissement des rouleaux d'impression en cuivre; avec le temps la détérioration progresse, le rongeage devient imparfait et s'annihile complètement au bout de quelques jours (voir échantillons). Les couleurs préparées avec l'hydrosulfite-formaldéhyde solide, et imprimées en même temps, restent inaltérées et conservent leur force d'enlevage sans affaiblissement apparent, pendant au moins trois semaines.

Il ne rentre pas dans le cadre de ce rapport de rechercher les causes de cette détérioration spontanée de la couleur de M. Kurz. M. le professeur Eug. Wild a pu la suivre dans une série de dosages volumétriques, et elle peut résider, en partie, dans des réactions secondaires, déterminées par les produits de décomposition et d'oxydation qui se trouvent dans l'hydrosulfite commercial ou qui s'y sont formés pendant le maniement du produit, en partie, dans la nature de la formaldéhyde et les proportions de ce corps qu'on a employées. Ce dernier point nous paraît, *a priori*, présenter une importance capitale, car, en présence d'insuffisance d'aldéhyde, l'hydrosulfite non combiné, c'est-à-dire non engagé en composé double inaltérable, doit forcément subir l'oxydation et la décomposition que nous avons décrites d'une façon détaillée précédemment. Les progrès rapides que suivent ces réactions sont faciles à comprendre quand on se représente que le bisulfite, formé par l'oxydation de l'hydrosulfite *libre*, s'attaque de son côté à l'hydrosulfite-formaldéhyde pour en séparer, avec production de bisulfite-formaldéhyde, une nouvelle quantité d'hydrosulfite qui se détruit de nouveau par oxydation, et ainsi de suite.

Il est de fait qu'en forçant considérablement la dose de formaldéhyde dans la couleur de M. Kurz on arrive à lui communiquer la stabilité qui lui manque.

En présence des inconvénients pratiques qui auraient accompagné une couleur d'impression confectionnée avec des drogues plus ou moins variables et incertaines tel que l'hydrosulfite de soude et, avec lui aussi, jusqu'à un certain point, la formaldéhyde, changeant d'une source à

(1) J. Meyer, *Zeitschrift f. anorgan. Chemie*, 1903, Band 34, Heft 1, p. 41.

(1) G. Lemme, *Chem. Zeitung*, 1903, n° 74, p. 896.

l'autre, susceptible de polymérisation et d'oxydation, le praticien ne pouvait que saluer avec satisfaction l'apparition de composés doubles d'hydrosulfite et de formaldéhyde tout préparés, purifiés et isolés à l'état solide. Ces composés, étant exempts de tous les défauts signalés, assuraient la stabilité aux couleurs et la régularité aux fabrications.

Ces nouveaux corps nous font revenir au pli cacheté numéro 1361, de la manufacture E. Zundel, dont ils font l'objet.

Le point saillant et fondamental de ce pli est l'observation curieuse des chimistes de la manufacture Zundel : que les hydrosulfites, à la manière des bisulfites, peuvent contracter avec la formaldéhyde des combinaisons doubles cristallisables bien définies, inconnues jusque-là, dans lesquelles la force réductrice éminente de l'acide hydrosulfureux reste cachée et emmagasinée sous une forme extraordinairement stable pour cette sorte de composés. Ces combinaisons d'hydrosulfites-formaldéhydes sont beaucoup plus stables que les hydrosulfites simples difficilement solubles, tels que l'hydrosulfite de zinc, et ont l'avantage sur ces derniers d'être d'une parfaite solubilité et, par conséquent, d'un emploi facile en impression convenant à toute sorte de tissu.

Le membre le plus intéressant de cette série au point de vue pratique est l'*hydrosulfite de soude-formaldéhyde* $Na^2S^2O^4 + 2\,COH^2$. D'allures très indifférentes dans les circonstances ordinaires, il a la précieuse faculté de se scinder nettement, sous l'influence de la vapeur, en aldéhyde méthylique et en hydrosulfite sodique qui, à l'état naissant, déploie presque quantitativement ses effets de réduction. C'est ce qui lui a conquis, d'un seul coup, sa place proéminente dans l'impression et en a fait la base d'une série de nouveaux articles très importants de la toile peinte.

Nous citons l'emploi de l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde (*Hydrosulfite NF de Hœchst*) (1), pour l'impression non seulement de l'indigo, mais encore de toutes les matières colorantes qui, sous une influence réductrice, peuvent constituer une cuve qu'on fixe avantageusement sous forme de leucocomposés; le point essentiel réside en ce que la formation du leucodérivé n'a pas déjà lieu au sein de la couleur d'impression, mais seulement au vaporisage, ce qui produit une réunion beaucoup plus intime de la matière colorante avec la fibre, à côté d'une grande inaltérabilité de la couleur d'impression.

La manufacture E. Zundel a fait accompagner ce pli d'une liasse d'échantillons de fabrication irréprochable d'enlevage blanc sur soie teinte en bleu, sur rouge paranitraniline fini, sur rouge para-cuivré, sur rouge para-matté en noir d'aniline vapeur (bistre de conversion), etc., qui, tous, font preuve de l'admirable efficacité de ce nouvel agent de réduction, sans pareil jusqu'à présent et ne trouvant son digne pendant que dans le rongeant classique au chlorate-prussiate de notre collègue M. P. Jeanmaire.

Un mot sur le mécanisme de la réaction. Dans l'hydrosulfite-formaldéhyde, mis en action sur les fonds azoïques à ronger, il n'y a que l'hydrosulfite qui exerce un effet de réduction; la formaldéhyde, dont le rôle n'est que de maintenir l'hydrosulfite inaltéré jusqu'au moment du vaporisage, n'entre pas en jeu ; l'oxydation de l'hydrosulfite pendant l'enlevage ne va que jusqu'au sulfite, c'est-à-dire au bisulfite :

$$\underbrace{(Na^2S^2O^4 + 2CH^2O)}_{\text{Hydrosulfite-formaldéhyde.}} + H^2O + O = 2CH^2O + \underbrace{2NaHSO^3}_{\text{Formaldéhyde.}}$$

Le bisulfite ne peut contribuer à l'enlevage.

Le rouge de paranitraniline se scindant sous l'influence d'H naissant en aminonaphtol et en paraphénylène diamine, l'enlevage à l'aide de l'hydrosulfite-formaldéhyde serait à représenter par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\N\end{matrix}}_{\text{Rouge de paranitraniline.}} = N - C^6H^4NO^2 + \underbrace{5\,(Na^2S^2O^4 + 2CH^2O)}_{\text{Hydrosulfite paraldéhyde.}} + 8H^2O$$

$$= 10NaHSO^3 + 10CH^2O + C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\NH^2\end{matrix} + C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} \quad 1,4.$$

A l'aide de couleurs d'enlevage suffisamment chargées en hydrosulfite-formaldéhyde, on arrive à ronger des dessins d'une grande finesse, même sur étoffe lourde grattée. Tout attendrissement de la fibre est exclu, et le blanc obtenu est permanent, c'est-à-dire qu'il ne jaunit pas, à la longue, comme celui obtenu au moyen des préparations stanneuses.

Dans la production de blanc sous rouge para à l'aide de réserves au sel d'étain ou au sulfite, l'action décomposante que ces réducteurs exercent sur le bain azoïque entraîne une perte plus ou moins sensible en paranitraniline, inconvénient que le procédé d'enlevage direct à l'hydrosulfite ne connaît pas.

Le bistre Henri Schmid, produit par superposition de noir Prud'homme sur rouge para terminé, rend particulièrement bien sur tissu mercerisé et donne des teintes très unies, qui, même dans les tons très foncés, se laissent ronger en blanc parfait au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde. Ce dernier joue le rôle d'une réserve rongeante, agissant déjà sous le noir non développé ; le carbonate de soude, renfermé en quantité notable dans l'hydrosulfite formaldéhyde commercial (1), ne peut être que favorable

(1) En France, M. Descamps, de Lille, a également fait breveter des composés doubles d'hydrosulfite et de formaldéhyde qu'il a dénommés « *Hydraldites* ». La demande du brevet français et anglais date du 23 février 1903, tandis que le brevet allemand a été demandé par les « Farbwerke » le 25 février 1903. B. F. 333530 (voy. *R. G. M. C.*, 1904, p. 153 et numéro de février 1904).

(1) Aujourd'hui (avril 1904), les hydrosulfites-formaldéhydes du commerce, l'*hydrosulfite NF*, de Hœchst, aussi bien que l'*hydraldite A*, de Cassella, sont exempts de carbonate alcalin.

à ce but en réservant le noir à lui seul. Nos essais avec un produit pur ont donné des résultats insuffisants, et il a fallu introduire dans la couleur à l'hydrosulfite des substances neutralisantes, telles que des acétates ou carbonates, pour obtenir de bon blanc.

Le puce conversion *rouge para-noir d'aniline* présente non seulement l'avantage du bon marché et du grand teint sur les autres puces azoïques, mais encore celui de pouvoir facilement être rongé en rouge, moyennant de simples réserves sous noir d'aniline, qui laissent intact le rouge se trouvant sous le noir. Cet élément important d'enluminage, le rouge, manque pour tous les autres puces. En réservant le puce en rouge de la manière indiquée et en surimprimant un soubassement en hydrosulfite-formaldéhyde passant par-dessus le rouge et le fond, on réalisera de jolis effets de blanc dans le rouge et le fond bistre.

Aux articles indiqués dans le pli numéro 1361 et énumérés ci-dessus, les chimistes de la maison de Moscou ont ajouté une nouvelle fabrication élégante, l'article enlevage sur un bistre azoïque provenant de la copulation de la chrysoïdine avec le diazoparanitrobenzol (pli cacheté n° 1388, du 7 avril 1903). Ce bistre fut découvert en mars 1899 par MM. F. Binder et M. Vernier; l'impossibilité de le réserver convenablement au sulfite ou au sel d'étain s'est opposée, à cette époque, à son développement industriel. La nouvelle couleur présente un superbe puce nourri qui, par les hydrosulfites-formaldéhydes, se laisse nettement ronger en blanc et en demi-tons. Pour mi-enlevages, l'hydrosulfite de soude ou de soude plus sulfite; les teintes claires auxquelles la couleur du fond se trouve ramenée sont remarquables par leur vivacité et l'égalité de leur ton. Un article goûté s'obtient en associant du noir vapeur (au campêche) à l'enlevage blanc et au mi-enlevage.

En terminant nous reconnaissons à la Manufacture Emile Zundel, à Moscou, et à ses collaborateurs, MM. Schwartz, Baumann, Sünder et Thesmar, le mérite incontestable d'avoir préparé les premiers et isolé à l'état bien défini les composés doubles d'hydrosulfites-formaldéhydes et, grâce à leur aide, d'avoir rendu sûres faciles et régulières les nombreuses fabrications qu'ils ont basées sur l'action du plus puissant des réducteurs, l'acide hydrosulfureux.

COLORANTS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE SOLIDES AUX ALCALIS (1)

Par M. Charles LAUTH.

Il est souvent utile, pour faciliter ou modifier certaines réactions chimiques, de remplacer l'hydrogène d'un groupe NH^2 dans les amines aromatiques par divers substituants.

J'ai cherché à appliquer cette réaction générale à ces leucobases du triphénylméthane qui, après hydroxilation, sulfonation et oxydation, donnent naissance à des matières colorantes très riches possédant la précieuse propriété d'être solides aux alcalis; en particulier, j'ai tenté ces substitutions dans les leucodérivés qu'on obtient par la réduction des produits de condensation de l'essence d'amandes amères métanitrée sur la diméthyl ou la diéthylaniline; j'ai fait réagir sur ces leucobases une série d'agents de substitution, et les produits ainsi obtenus ont été étudiés au point de vue de la nature des colorants qu'ils sont susceptibles de fournir.

Les résultats les plus intéressants ont été donnés par les dérivés provenant du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique et du chlorure de benzène-sulfonique $C^6H^5.SO^2Cl$.

Le premier de ces corps a été préparé en chauffant, à 100° C., 50 gr. de leucobase avec 150 cm³ d'anhydride acétique; après dissolution, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à 66° B. et l'on continue à chauffer pendant une journée; puis on dissout le produit dans HCl et on le précipite par l'ammoniaque. (La préparation réussit également avec l'acide acétique cristallisable.)

Le dérivé benzène-sulfamidé a été obtenu par l'action à chaud de 10 gr. de chlorure benzènesulfonique sur 20 gr. de leucobase dissoute dans 150 cm³ de benzène; après 6 heures de chauffage, on distille C^6H^6, on dissout dans HCl et l'on précipite par l'ammoniaque.

Les produits ainsi obtenus sont traités par SO^4H^2 renfermant 10 p. 100 de SO^3 (5 parties d'acide p. 1 partie de produit); la dissolution est abandonnée à la température ordinaire jusqu'à ce que l'ammoniaque n'y détermine plus de précipité. Les dérivés disulfonés obtenus sont transformés en colorants par les procédés habituels, saturation de l'acide et oxydation au moyen de PbO^2.

On obtient ainsi des matières colorantes bleues, analogues au *bleu patenté* et possédant les mêmes qualités de résistance aux alcalis et de pureté de nuance. Avec le dérivé aminé non substitué, on obtient non des bleus, mais des verts.

Il est admis en général que le bleu patenté est un dérivé disulfoné dans lequel l'un des sulfoxyles se fixe en ortho par rapport au carbone central, c'est-à-dire en para par rapport à l'oxhydryle phénolique, et c'est à cette position ortho qu'on attribue la solidité de ce colorant, grâce, probablement, à une anhydrisation

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, p. 1220.

interne entre le OH du carbinol et le SO^3H voisin.

Dans la préparation du bleu patenté, l'orientation de ce groupe SO^3H est déterminée par l'hydroxyle qui a remplacé le NH^2 de l'amine (par diazotation et hydroxylation ultérieure); dans les expériences que je viens de relater, le même rôle doit être attribué au NH^2 substitué; l'acide sulfurique, dans ces conditions, forme un dérivé disulfoné dans lequel l'un des sulfoxyles est fixé en ortho par rapport au carbone central.

LIMITES DE COPULATION DU DIAZOBENZÈNE ET DU PHÉNOL (1)

Par M. Léo VIGNON.

On sait que les dérivés diazoïques se copulent avec les phénols en donnant des composés azoïques; certains de ces composés peuvent être copulés à leur tour avec les dérivés diazoïques en donnant des disazo.

J'ai étudié ce phénomène et cherché la limite de ces copulations successives en prenant comme point de départ le diazobenzène et le phénol.

Paraoxybenzène : $C^6H^4.N^2.C^6H^4.OH$*p* — La préparation de ce corps a été réalisée par Mazzara (*Gaz. chim. ital.*, t. IX, p. 424). En étudiant les conditions de formation de ce composé, j'ai amélioré sa préparation en quadruplant le rendement.

On emploie 40 gr. aniline, 54 gr. NO^2Na, 120 cm³ HCl 22° B., eau et glace 200 gr.; le diazo formé est copulé à 0°, avec une solution de 42 gr. $C^6H^5.OH$, 20 gr. KOH, 200 cm³ eau; il se forme par agitation un précipité jaune clair qu'on filtre, essore et purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient finalement 65 gr. de produit pur fusible à 148° rendement théorique 85 gr.; rendement par la méthode Mazzara 15 gr., fusible à 142°).

Phénolbidiazobenzène. — Ce corps s'obtient par simple mélange, en milieu alcalin, d'une solution aqueuse de $C^6H^5N^2Cl$ avec $C^6H^5.N^2.C^6H^4.OH$ *p*. aniline 20 gr., NO^2Na 17 gr. HCl 22°-60cm³, eau et glace 200 cm³, donnent $C^6H^5.N^2Cl$, qu'on mélange à 43 gr. *p*.-oxyazobenzène dissous dans 200 cm³ eau et 15 gr. KOH à 0°). On obtient un abondant précipité rouge brun qui est recueilli, purifié par cristallisations dans l'alcool; on a finalement 15 gr. de produit pur fusible à 123°-124° (théorie 60 gr.); une certaine quantité de *p*.-oxyazobenzène échappe à la réaction.

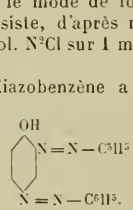
Le phénolbidiazobenzène peut s'obtenir dans de bien meilleures conditions par copulation de 2 mol. $C^6H^5N^2Cl$, sur 1 mol $C^6H^5.OH$. En partant de 15 gr. $C^6H^5N^2.Cl$ dans 150 gr. eau et glace, phénol 5 gr., KOH 8 gr., eau et glace 100 gr., on obtient 13 gr. produit pur fondant à 123°-124° (théorie 16 gr.).

Le phénolbidiazobenzène est cristallisé en paillettes rouge brun, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et le benzène, un peu soluble dans l'alcool à 93° G. L., davantage dans l'alcool absolu, très soluble dans les solutions alcalines. Il répond à la formule $(C^6H^5N^2)^2.C^6H^3OH$.

Ce corps a déjà été obtenu par Griess en faisant agir le carbonate de potassium sur le chlorure de diazobenzène. J'ai constaté qu'il se formait également par l'action de la potasse caustique sur le même corps; ces réactions décomposent, en effet, le chlorure de diazobenzène en donnant du phénol qui s'unit, au fur et à mesure de sa formation, avec le chlorure de diazobenzène non décomposé.

Le nitrate de diazobenzène réagissant sur le paraoxyazobenzène en solution potassique, le chlorure de diazobenzène agissant sur l'acide paraoxybenzoïque donnent naissance au même composé; mais le mode de formation le plus avantageux consiste, d'après nos expériences, à faire agir 2 mol. N^2Cl sur 1 mol. $C^6H^5.C^6H^5OH + 2KOH$.

Ce phénolbidiazobenzène a la constitution suivante :



En comparant les points de fusion du corps obtenu par Griess, ou par les deux méthodes que j'ai employées, on trouve des différences (Griess avait indiqué 131) que j'ai cherchées à éclaircir. En réalité, ces différences proviennent de purifications insuffisantes. En effet, le phénolbidiazobenzène, obtenu par une quelconque des trois méthodes, quand il est complètement purifié par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool, fond à 123°. Ce point de fusion ne varie pas par un chauffage de 3 heures à 80°, ni par dissolution dans KOH et précipitation par HCl.

Formation du phénoltridiazobenzène. — Pour obtenir ce corps, j'ai fait réagir successivement :

1° $C^6H^5N^2Cl + (C^6H^5N^2)^2C^6H^3OK$;

2° $2(C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5N^2C^6H^3OK + KOH$;

3° $3\,C^6H^5N^2Cl) + C^6H^5OK + 2KOH$.

Les résultats ont été nuls et, en variant les conditions de la réaction, on n'a obtenu aucune trace de phénoltridiazobenzène.

Les analyses ont prouvé qu'il se formait : soit du *p*.-oxyazobenzène

$C^6H^5N^2.C^6H^4OH$

1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, p. 1278.

fondant à 148° ; soit du phénolbidiazobenzène

$$(C^6H^5N^2)^2.C^6H^3.OH$$

fondant à 123° C.

On a trouvé pour le dosage de l'azote dans les produits provenant de :

	N pour 100.	Calculé pour bidiazo.	Calculé pour tridiazo.
$(3C^6H^5N^2Cl + C^6H^5.OH)$.....	18,65	18,54	20,60
$(C^6H^5N^2Cl + C^6H^5N^2)^2.C^6H^3.OH$)..	18,83	»	»

En résumé, par action directe de 1 mol. de chlorure de diazobenzène sur 1 mol. de phénol, on obtient du paraoxyazobenzène; 2 mol. de chlorure de diazobenzène forment avec 1 mol de phénol du phénolbidiazobenzène en quantité sensiblement théorique. La formation de ce corps représente la limite de la copulation ; le phénoltridiazo n'a pu être obtenu dans aucun cas.

RECHERCHES SUR LES COLORATIONS TÉGUMENTAIRES (1)

Par M. A.-H. MANDOUL.

L'auteur divise les couleurs que présentent les téguments des êtres vivants (plus particulièrement des animaux) en deux groupes bien distincts : les *couleurs de structure* et les *couleurs pigmentaires*.

Les premières sont dues tantôt à la réflexion simple de la lumière, tantôt à des interférences par les lames minces, tantôt enfin à la diffraction par les « milieux troubles ». La réflexion simple peut engendrer soit la couleur blanche, soit l'aspect satiné ou velouté. Les teintes blanches, éclatantes ou mates, reconnaissent pour cause la présence de bulles d'air (plumes, poils), de matières solides pulvérulentes (ventre des batraciens et des poissons), etc. L'apparence satinée ou veloutée (papillons) se relie à des états spéciaux de la surface. Les couleurs changeantes (« couleurs d'apparence » d'O. Wiener) ont été étudiées en détail par l'auteur. Elles offrent tous les caractères des teintes produites par les lames minces : variabilité avec l'incidence, propriétés de la lumière réfléchie et de la lumière transmise qui sont complémentaires, différences selon l'épaisseur des lames, identité des spectres dans les deux cas. Elles sont engendrées par des téguments de structure lamelleuse, quelle que soit d'ailleurs la nature des lamelles (lamelles de nacre des coquilles, lames de guanine et de guanate de chaux des poissons et des batraciens, cuticules des vers et des insectes, plumes des oiseaux), toutes les fois que l'épaisseur de celles-ci devient suffisamment petite (de l'ordre du μ). La couleur dépend de la composition et de l'épaisseur des lames, ainsi que de l'incidence de la lumière. La présence d'un écran pigmentaire noir sous-jacent, absorbant la lumière blanche, constitue une condition essentiellement favorable et explique l'aspect métallique de beaucoup des teintes ainsi produites. Les couleurs dues à la diffraction par les « milieux troubles » font l'objet d'une description très détaillée dont la plus grande partie se rapporte aux recherches personnelles de l'auteur. Il a comparé les peaux bleues de certains vertébrés (pintade notamment) avec divers milieux troubles artificiels (émulsions de noir de fumée, d'encre de Chine, etc.), et les mesures spectro-photométriques lui ont fourni des courbes analogues, le coefficient d'absorption de la lumière constituant une fonction rapidement décroissante quand la longueur d'onde augmente. D'autre part, l'examen histologique des diverses espèces de peaux bleues a toujours démontré l'existence de granulations très fines (de l'ordre du μ), de nature d'ailleurs fort variable : pigments, tatouages, etc. La teinte bleue de certaines plumes (laquelle disparaît également à la lumière transmise) se relie à la présence de bulles d'air infiniment petites, incluses dans la zone superficielle des barbes. Quant aux peaux vertes (batraciens), leur nuance dépend d'un élément accessoire, représenté par un pigment jaune de la classe des lipochromes (*ubi infrà*). Ici encore la coexistence d'un écran noir absorbant met en valeur la teinte de la lumière diffusée.

Après cette étude fort complète des couleurs de structure, étude dont nous n'avons pu donner qu'un simple aperçu, l'auteur aborde l'histoire des couleurs pigmentaires. Celles-ci reconnaissent pour cause des substances fort diverses, les unes élaborées par l'organisme (p. intrinsèques), les autres d'origine extérieure (p. extrinsèques). Parmi les premières, on doit mentionner avant tout les lipochromes et les pigments azotés. Les lipochromes, de constitution hydrocarbonée, se rapprochent des corps gras et de la cholestérine. Ils sont d'ordinaire très sensibles à la lumière. On les trouve habituellement en solution dans les matières grasses. Citons, comme exemple, les pigments tégumentaires des oiseaux, des poissons et des batraciens. Les lipochromes font défaut dans les téguments des mammifères. Ils sont très répandus chez les végétaux, et nombre de bactéries en fournissent (comme nous le disions jadis, dans une revue d'ensemble). Aux pigments azotés appartiennent, avant tout, l'hémoglobine et ses dérivés, le pigment palustre et le groupe des mélanines proprement dites, sur l'origine desquelles les beaux travaux de M. Gessard (travaux dont nous donnerons en temps utile un résumé d'ensemble) sont en train de faire la lumière. M. Gessard a démontré que tous ceux de ces pigments étu-

(1) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1903.

dies par lui jusqu'à ce jour reconnaissent pour cause productrice l'action de la tyrosinase (diastase oxydante) sur la tyrosine. Comme type de pigments extrinsèques chez les animaux, on ne saurait mieux citer que la chlorophylle et ses dérivés. L'existence d'une chlorophylle d'origine animale est encore fort discutée: on sait, par contre, que, dans bien des cas, il s'agit soit du résultat d'une symbiose avec des végétaux inférieurs (paramécies, hydres, etc.), soit du dépôt d'un pigment d'origine alimentaire (chenilles, mollusques). Les pigments se présentent tantôt à l'état dissous (lipochromes), tantôt sous l'aspect de grains de forme et de volume variés, souvent animés du mouvement dit brownien. Parmi les cellules pigmentaires, les plus intéressantes sont constituées par les chromatoblastes des batraciens, des poissons et des céphalopodes. Ces cellules, en rapport avec le système nerveux, sont susceptibles, par leurs modifications, de faire varier considérablement la couleur des téguments dans lesquels elles siègent. Mentionnons un chapitre très complet sur les colorations pathologiques, chapitre peu susceptible d'intéresser nos lecteurs, et revenons aux changements de coloration, sur lesquels l'auteur s'est beaucoup étendu. Laissant de côté, pour le moment, les changements lents, qui affectent la production même des pigments, il envisage les changements rapides, grâce auxquels l'animal agit sur la teinte de ses téguments, en modifiant celle-ci d'une façon plus ou moins profonde (caméléon, galéote versicolor, etc.) Ces changements sont sous la dépendance du système nerveux et se produisent par voie réflexe. Les incitations ordinaires reconnaissent une origine visuelle. Elles mettent en mouvement les granulations des chromoblastes par l'intermédiaire des nerfs chromato-moteurs (chromato-dilatateurs et chromato-constricteurs, que l'on a heureusement comparés aux filets vaso-dilatateurs et vaso-constricteurs). Tantôt les cellules éprouvent des modifications dans leur forme, tantôt il se produit des courants intra-protoplasmiques qui changent la disposition des grains pigmentaires. On conçoit donc aisément pourquoi le caméléon, qui possède trois jeux chromatiques (chromatoblastes jaunes, rouges et noirs), peut revêtir tour à tour les nuances les plus variables.

Étudiant maintenant la répartition de la coloration dans la série animale, l'auteur aboutit aux conclusions suivantes. La même couleur peut être réalisée par des procédés très différents (pigments ou structures); des couleurs de même nature se rencontrent chez des êtres fort dissemblables et *vice versa*; les couleurs de structure sont en rapport avec l'état de différenciation croissante des téguments, jusqu'au groupe des mammifères, où on les voit disparaître; les couleurs pigmentaires diminuent peu à peu de nombre en remontant la série des animaux: les lipochromes finissent par disparaître et les mélanines seules persistent chez les êtres les plus perfectionnés.

Le chapitre suivant traite des rapports de la coloration avec les conditions extérieures (nourriture, état hygrométrique, chaleur, etc.). La nourriture agit par sa quantité et surtout par sa qualité; l'humidité, la chaleur et la lumière favorisent le développement du pigment cutané; les rayons calorifiques sont sans influence: les rayons chimiques et les rayons Röntgen se montrent au contraire favorables.

Le travail se termine par un examen critique des théories de la coloration et par une série de conclusions générales, dont voici les plus importantes. Les corps qui donnent naissance aux phénomènes de la coloration ne sont, somme toute, que des produits d'excrétion. Le mécanisme général de la coloration se réduit donc aux rapports des phénomènes d'excrétion avec les divers facteurs évolutifs. La sélection naturelle intervient secondairement pour effectuer un choix parmi les variations causées par les facteurs extérieurs et fixer celles qui sont utiles à l'espèce. Pour ce qui a trait au mimétisme du moins quant à la coloration, l'auteur arrive à la conception suivante, qui rejette toute idée de finalité. *Il n'existe aucun lien entre la plante ou l'animal qui la simule, ou entre les animaux qui présentent des colorations semblables; tous réagissent séparément et parallèlement à un agent commun.*

Tel est, en ses grandes lignes, ce travail riche en documents et en recherches personnelles: il ne saurait laisser indifférents tous ceux qui s'intéressent au progrès des idées dans le domaine si étendu des colorations tégumentaires.

M. N.

L'ÉTOUFFAGE DES COCONS PAR LE FROID ARTIFICIEL [1]

Par M. J. DE LOVERDO.

L'opération que l'industrie désigne sous le nom d'*étouffage* se propose la destruction de la chrysal de renfermée dans le cocon du ver à soie. On sait que, sans cette précaution, la chrysalide se transformerait en papillon, et celui-ci percerait le cocon et le rendrait impropre à la filature en rompant la continuité de la bave.

Actuellement, on pratique l'étouffage par la chaleur. On se sert d'appareils spéciaux à air chaud ou à vapeur. Les étuves à air chaud pre-

[1] *Comp. Rend. Acad. Sciences*, séance du 6 juin 1904, p. 1451.

sentent l'inconvénient d'altérer la bave par suite de l'humidité que communique le corps de la chrysalide en se désagrégeant. Les étouffoirs à vapeur ont le défaut de mouiller les cocons et d'augmenter le nombre des taches. En outre, si, par un manque de surveillance, on laisse trop cuire les cocons, on les rend duveteux et d'un dévidage difficile; on risque aussi de ne pas étouffer tous les cocons si la cuisson est insuffisante.

Un procédé d'étouffage capable de tuer sûrement la chrysalide, sans tacher la soie, constituerait un progrès sensible.

Nous inspirant des travaux de Cornalia sur les troubles que les basses températures provoquent aux fonctions vitales du ver à soie, nous avons pensé à substituer le froid à la chaleur pour l'opération de l'étouffage.

Nos expériences ont porté sur une grande quantité de cocons, provenant d'une même chambrée, qui nous étaient parvenus le 24 juin 1903.

Un premier lot témoin a été placé dans des conditions favorables d'éclosion : température, + 22°; degré hygrométrique, 70 p. 100. Tous les papillons de ce lot sont sortis entre le 5 et 7 juillet suivants. Les autres cocons ont été distribués dans quatre chambres distinctes d'un établissement frigorifique, tenus respectivement, et d'une façon constante, aux températures suivantes : la première à 0°, la deuxième à — 2°, la troisième à — 4°, la quatrième à — 8°. On avait soin, tous les jours, de prélever une certaine quantité de cocons dans chacune de ces chambres et de les placer dans le local, favorable à l'éclosion, affecté au lot témoin.

Ces essais, qui ont été poursuivis pendant 6 semaines, ont démontré qu'un séjour de 48 heures dans un milieu refroidi entre 0° et — 8° ne paraît exercer d'autre influence qu'un retard de 4 à 5 jours dans l'éclosion de la chrysalide.

Les troubles dans la vitalité ne se manifestent qu'après 4 jours d'action aux températures signalées. L'éclosion, qui est retardée, dans ce cas, de 8 jours environ, reste encore normale pour les deux tiers des cocons traités, mais elle devient pénible pour l'autre tiers. L'action du froid prolongé pendant 15 jours accentue ces troubles. Les papillons sont d'autant plus souffreteux que cette action a été plus longue. C'est plutôt par la durée que par l'intensité que le froid paraît agir entre 0° et — 8°.

Au moment de l'éclosion, les insectes les plus atteints sécrètent leur liquide caractéristique qui tache le cocon sans le perforer, et, par suite, ils subissent leur transformation en papillons dans l'intérieur même de leur cocon.

Les moins atteints perforent leur coque, mais il y en a qui ne parviennent pas à s'en dégager : leur tête seul émerge, tandis que leur abdomen et leur thorax reste emprisonnés. D'autres arrivent à se débarrasser de leur cocon ; mais leurs pattes, longues et minces, ont de la peine à les soutenir; leurs ailes, petites et froissées, paraissent avoir subi l'action du feu ; ils ont le thorax et l'abdomen flasques et cessent tout mouvement au bout de quelques heures.

Toutefois, même un froid de — 8°, pendant 15 jours consécutifs, n'empêche pas une petite proportion de cocons (10 p. 100 environ) de donner des papillons normaux et même vigoureux. Mais, à partir du vingt-cinquième jour et jusqu'à la fin de nos essais, nous n'avons plus constaté aucune éclosion. L'insecte, qui peut résister durant 15 jours à une température de — 8°, semble périr irrémédiablement en séjournant pendant 25 jours à 0° seulement ou 22 jours à — 8°.

La chrysalyde, qui périt sous l'action du froid, devient noire; mais elle ne tache pas les parois de son cocon, l'humidité de ses organes s'étant lentement évaporée; son volume est réduit et son poids varie de 0gr,650 à 1 gr.

Les cocons étouffés par le froid ne présentent aucun des inconvénients signalés dans l'étouffage par la chaleur. Dans le dévidage, ils se comportent d'une façon très satisfaisante. Tous ceux que nous avons étouffés par ce procédé ont été bien *détachés* et bien *abenés*, c'est-à-dire dévidés à fond dans une filature de l'Ardèche.

Il résulte de ces essais :

1° Que l'étouffage des cocons peut être obtenu aussi sûrement par l'action du froid que par celle de la chaleur, sous la condition de laisser séjourner la chrysalide, pendant près de 1 mois, à une température sèche, constante et inférieure à 0° ;

2° Que les résultats obtenus entre 0° et — 8° sont sensiblement analogues, mais que, entre ces deux températures, il faut toujours donner la préférence à la plus basse ;

3° Que l'étouffage par le froid présente l'avantage, sur les procédés usités, de ne demander aucune manutention et d'éviter complètement les déchets causés par l'imperfection des étouffoirs à air chaud et à vapeur ;

4° Que l'étouffage par le froid pourrait avoir de l'intérêt pour le producteur. Le prix élevé et surtout la conduite délicate des étouffoirs actuels obligent le sériculteur à porter ses cocons, au fur et à mesure de leur formation, à un industriel possédant un étouffoir. De ce fait, le vendeur se trouve lié à l'acheteur avant la vente. Celle-ci s'opère habituellement 2 ou 3 mois après le décoconnage; mais alors le producteur n'est plus maître de ses cocons, qui ont été déjà dévidés et filés; il devra subir le prix établi entre industriels. Si, au contraire, il pouvait disposer d'une chambre froide, il ferait lui-même automatiquement l'étouffage et ne se dessaisirait de ses produits que dans les conditions qu'il jugerait avantageuses.

LES SELS POLYACIDES DES ROSANILINES (1)

Par M. Jules SCHMIDLIN.

Il y a dix ans que la constitution des sels des rosanilines a donné lieu à de longues discussions à propos de deux formules données par MM. E. et O. Fischer et par M. Rosenstiehl. Les fuchsines sont-elles des éthers du triaminotriphénylcarbinol, ou faut-il admettre qu'un des trois groupes aminés joue un rôle différent des autres en formant un groupe iminé qui est lié à la fois au phényle et au méthane ? Telle était la question. La seconde interprétation donnée par MM. Fischer met ces sels sur la même ligne que les quinones. M. Nietzki a apporté une modification à cette formule conformément aux conceptions modernes qui considèrent les quinones commes des dicétones :

$$\underbrace{(NH^2.C^6H^4)^3.C.Cl}_{\text{Formule proposée par M. Rosenstiehl.}} \qquad \underbrace{(NH^2.C^6H^4)^2.C:C^6H^4:NH.HCl}_{\text{Formule proposée par MM. Fischer-Nietzki.}}$$

La formule considérant les fuchsines comme des éthers chlorhydriques repose sur les données expérimentales suivantes : ni la base iminée anhydre, ni son trichlorhydrate n'existent ; le seul polychlorhydrate, qui est en même temps la limite de saturation par l'acide chlorhydrique, est le tétrachlorhydrate.

Quoique la formule quinonique soit aujourd'hui la plus répandue, ce sont précisément ses partisans qui s'efforcent, par de nombreux travaux tout récents, de jeter plus de lumière sur ces dérivés en visant en même temps le but plus général de trouver la vraie cause de la coloration. C'est surtout cette base iminée anhydre qui est restée hypothétique jusqu'ici, qu'on a tenté d'isoler, et MM. Baeyer et Villiger viennent d'annoncer un polymère de ce corps à l'état cristallisé.

Mes propres recherches ont eu pour but surtout d'établir quelles sont les sels polyacides rosanilines. J'indiquerai brièvement les résultats, et je renvoie pour tous les renseignements précis au Mémoire détaillé.

A.-W. Hofmann admettait déjà l'existence de sels triacides, mais d'une façon incertaine et sans appui analytique suffisant, ce qui a conduit M. Rosenstiehl à mettre en doute l'existence de sels triacides et à admettre que le seul polychlorhydrate soit le tétrachlorhydrate. M. Hantzsch a décrit le premier représentant de la série triacide sous forme d'un tribromhydrate de l'hexaméthylpararosaniline. Cependant l'instabilité de ce bromhydrate n'a pas fourni des résultats analytiques bien concluants ; ainsi l'analyse fournissait 1 p. 100 du brome de trop, et, 10 jours après, on trouvait déjà 3 p. 100 de moins qu'exige la formule.

(1) *C. R. Acad. des Sciences*, 15 juin 1904, p. 1508.

Les chlorhydrates que j'ai obtenus présentent une grande stabilité, et leur préparation se base sur le fait que les corps bruns décrits par Hofmann retiennent de l'acide à l'état de dissolution, ce que j'expliquerai plus tard. Il suffit de placer ces corps pendant un mois dans le vide en présence de la potasse pour enlever complètement cet excès d'acide ; la masse cristallisée brune devient complètement noire et inodore.

	Pour 100 de chlore.		Pour 100 de chlore.
Trichlorhydrate de rosaniline : cristaux noirs	25,35	au lieu de	25,94
Trichlorhydrate de pararosaniline (1) : cristaux noirs	26,78	—	26,86
Trichlorhydrate de pararosaniline hexaméthylée : préparée à voie sèche, poudre noire violacée	21,91	—	22,16

Je ferai constater que, dans presque tous les traités de chimie, le phénomène de décoloration que subissent des solutions des sels monoacides des rosanilines est attribué à la formation des sels di- et triacides. Ainsi, on admet pour le violet cristallisé l'existence d'un sel diacide de couleur verte et d'un sel triacide de couleur rouge. Cette hypothèse est inexacte, car tous ces sels que j'ai préparés se dissolvent dans l'eau et l'alcool avec la même couleur que les sels monoacides, et *les propriétés colorantes ne se trouvent point diminuées par la saturation de toutes les fonctions basiques existantes dans la molécule*. Je vais au devant d'une objection qui pourrait invoquer une dissociation en constatant que la solution dans l'alcool absolu dépose les cristaux inaltérés du trichlorhydrate.

Polychlorhydrates de pararosaniline (1). — La façon dont M. Rosenstiehl a obtenu un tétrachlorhydrate en saturant d'abord la fuchsine par le gaz chlorhydrique et en faisant enlever l'excès d'acide par un courant d'air sec ne prouve pas que nous ayons ici des composés bien définis, car j'ai constaté que la quantité d'acide qui est enlevée par le courant d'air va en diminuant dans une très forte proportion, mais ne s'arrête point au tétrachlorhydrate, corps qui dégage encore du gaz chlorhydrique à l'air. Quant à la saturation dans les conditions de température et pression atmosphérique ordinaires, on obtient toujours un corps rouge qui dépasse la composition d'un pentachlorhydrate. Mais, dès que l'on abaisse la température, le produit rouge absorbe encore beaucoup du gaz chlorhydrique et devient orangé, et à — 70° la

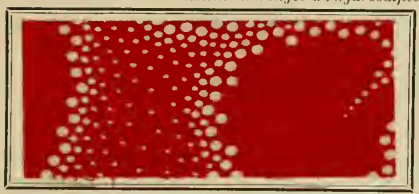
(1) Toutes ces expériences furent faites avec de la pararosaniline synthétique pure que les établissements Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Bruning, à Hoechst, ont mise gracieusement à ma disposition.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

TOME VIII. — N° 91 **CARTE D'ÉCHANTILLON N° 10** 1er Juillet 1904.

Manufacture d'indiennes Emile ZUNDEL, Moscou.

Échantillons rongés à l'hydrosulfite formaldéhyde (produit E. ZUNDEL)



N° 83. — **Rouge para.**

N° 84. — **Rouge para avec noir d'aniline.**

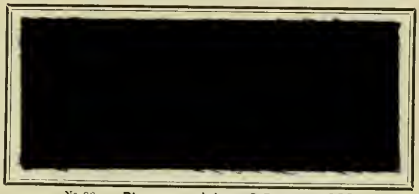
N° 85. — **Bistre para.**

N° 86. — **Grenat naphty lamine.**

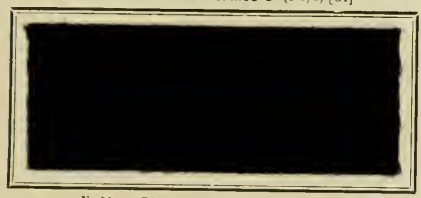
N° 87. — **Indigo** à l'hydrosulfite de zinc avec **noir d'aniline.**

N° 88. — Rongeants colorés, couleurs au tanin

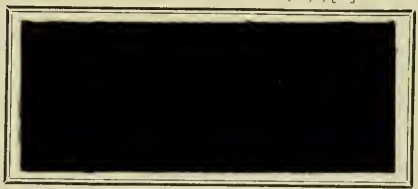
N° 89. — **Bleu azo mérinos G** (3 0/0) [*C.*]



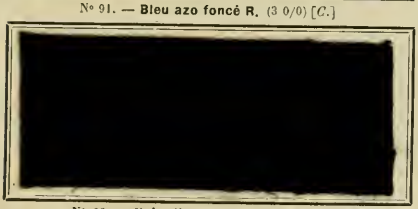
N° 90. — **Bleu azo mérinos 3 B.** (3 0/0) [*C.*]



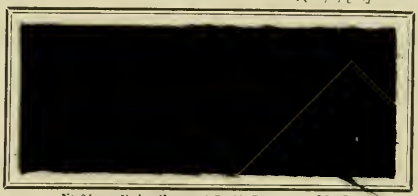
N° 91. — **Bleu azo foncé R.** (3 0/0) [*C.*]



N° 92. — **Noir anthracène acide S. R.** (5 0/0) [*C.*]



N° 93. — **Noir diamant P. V.** (8 0/0) [*By.*]



N° 94. — **Noir diamant P. V. B.** (8 0/0) [*By.*]

couleur devient d'un jaune de paille; la quantité fixée répond à un intermédiaire entre un hexa- et un heptachlorhydrate. Cette décoloration devient complète à très basse température. En effet, si l'on plonge un tube, chargé de pentachlorhydrate rouge et qui est en communication avec un appareil producteur du gaz chlorhydrique, dans l'air liquide, on observe une absorption de gaz extrêmement rapide; la substance rouge pâlit immédiatement et devient parfaitement blanche.

Dans une note suivante, je donnerai l'explication de ces phénomènes, qui déterminent la dégradation de la couleur.

NOUVELLES COULEURS

Bleus-azo foncés 3B, G et R (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. nos 90, 91 et 92.*)

Ces colorants servent principalement à produire sur laine des nuances bleu foncé unies et conviennent aussi pour les articles avec effets de coton, de ramie et de soie artificielle blancs.

La marque 3B donne une nuance violette, la marque G une nuance verdâtre, et la marque R convient surtout pour les bleus très foncés. En combinant les trois marques, on peut obtenir toutes les nuances, du bleu marine au bleu foncé. Elles ne se modifient pas à la lumière artificielle.

La teinture se fait avec 3 % à 3,75 % de colorant, 20 % de sulfate de soude cristallisé, et 10 % de bisulfate de soude (ou 4 % d'acide sulfurique). Le tissu est introduit dans le bain chauffé à 40°; on monte au bouillon en 3/4 d'heure à 1 heure, et y reste 1 heure.

Pour mieux épuiser le bain, on peut encore ajouter 1 à 2 % d'acide sulfurique et faire bouillir 20 minutes en plus.

Les teintes obtenues sont solides au frottement et résistent bien au carbonisage et au décatissage; la solidité à la lumière, au fer chaud, à la transpiration et aux alcalis serait convenable.

Noirs diamants PV et PVB (*Fr. Bayer*).

(*Éch. nos 93 et 94.*)

Le noir PV est le représentant d'une nouvelle série de *noir grand teint*, qui se recommandent pour la teinture des peignés.

Pour un noir bleuté, on emploiera :

8 % noir diamant PV.
0,2 — sulfocyanure d'ammonium.
3 — acide acétique.
10 — sulfate de soude.
3 — acide sulfurique.

On commence à teindre à 60° pour monter au bouillon. La nuance après teinture est grenat foncé, mais vire au noir par un traitement avec 3 % de bichromate. Par une addition de Jaune de chrome R et de Brun d'anthracène à l'acide R, on obtient des noirs genre campêche ou des noirs noirs. Le sulfocyanure d'ammonium s'ajoute quand la teinture se fait dans un appareil en cuivre; dans une cuve en fer, on obtient un noir marron.

Le noir PVB est sensiblement plus bleu que le noir PV.

Enlevages blancs et colorés a l'hydrosulfite NF (*Meister, Lucius & Brüning*) (1).

1° Sur rouge paranitraniline et bruns para.

Le rouge paranitraniline se teint comme d'habitude. Les bruns para R et G se font en plaquant le tissu avec :

15 gr. sel pour brun R ou G.
50 — adragante 60 : 1000.
30 — acide acétique 8° B.

Mettre à 1 litre avec de l'eau.

D'autre part, on prépare le diazo de 14 gr. *p*-nitraniline; on neutralise et met à 1 lit. : les pièces préparées dans le premier bain et séchées passent dans ce bain de diazo.

Un autre brun, le brun CR, s'obtient en teignant les pièces avec :

1,3 % noir dianile CR.
10 — sel marin.
2 — soude.
1000 — eau.

On sèche après teinture, foularde en naphtol, et développe en *p*-nitraniline, comme ci-dessus.

L'enlevage blanc se fait avec 400 à 600 gr. hydrosulfite NF et 600 à 400 gr. eau de gomme 1 : 3. Les enlevages colorés s'obtiennent en ajoutant à l'enlevage blanc des colorants résistant à l'hydrosulfite :

Colorants basiques. — Auramine O, thioflavine T, flavophosphines LG, GG, etc., rhodamines 4G, G, etc., bleu thionine GO, bleu méthylène DBB, gris méthylène ND et BD.

Colorants à mordants. — Toutes les couleurs d'alizarine, moins le jaune, fixées à l'acétate de chrome.

Colorants directs. — Le jaune oxydianile.

On peut aussi employer l'indigo MLB pâte 20 %, qu'on ajoute directement à la couleur enlevage.

En imprimant sur bruns para R ou G de l'hydrosulfite alcalin, on obtient des demi-enlevages brun-clair et cachou.

Le noir diphényle monte rapidement à côté des enlevages colorés.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, p. 66, 130, 193.

Les couleurs renfermant à la fois de l'hydrosulfite et du tannin ont une tendance à s'épaissir; pour éviter cet inconvénient, on ajoute de l'alcool aux couleurs. Il paraît plus avantageux de plaquer les pièces en tannin, de supprimer celui-ci des couleurs et de le remplacer par de l'émétique. Le rouge paranitraniline prend par le placage en tannin un ton bleuté.

Le tissu, après impression, doit être bien séché, et vaporisé de 3 à 5 minutes à 102-105°.

On étend la marchandise pour permettre la réoxydation des couleurs, et passe en émétique, puis en bichromate, savon, etc., ces opérations faites au large.

2° Sur cheviotte teinte.

Les pièces de coton sont teintes avec 1 à 2 % de sel de soude et 5 à 20 % de sel marin, en 1 heure au bouillon, puis lavées et séchées. On imprime le blanc à l'hydrosulfite NF, marqué 150, 200, etc., suivant qu'il renferme 150, 200, etc., grammes de ce produit par kilo de couleur. On sèche bien et passe 3 minutes au Mather-Platt à 102°. On lave au large et passe en émétique, s'il y a des réserves colorées, savonne, rince et sèche.

Comme types de couleurs, nous indiquerons :

Blanc NF 200.

200 gr. hydrosulfite NF.
800 — eau de gomme 1/2.

Rose enlevage.

40 gr. rhodamine 4G.
260 — eau.
50 — glycérine.
200 — britishgum poudre.

Dissoudre, et à froid :

400 — solution hydrosulfite et tannin.
50 — hydrosulfite NF 1/1.

Solution hydrosulfite et tannin.

150 gr. hydrosulfite NF.
50 — eau.
50 — alcool.

Et en remuant, peu à peu :

150 tannin 1/1.

3° Sur teintures en couleurs dianiles.

Les colorants employés sont des colorants acides teignant la laine avec 10 à 20 % de sulfate de soude et 3 à 5 % d'acide sulfurique, en 1 à 1 heure 1/2 au bouillon.

On imprime le blanc suivant :

Blanc.

200 gr. kaolin.
50 — eau.
150 — albumine 1/1.
400 — hydrosulfite NF.
200 — épaississant R à 50°.

Epaississant R.

300 gr. amidon de riz ou de froment.
900 — eau.
Cuire.

On vaporise 6 à 8 minutes au Mather-Platt, à 100-102°, ou 1/2 heure en cuve, sans pression, avec de la vapeur sèche, les pièces enroulées dans des doubliers secs. Après vaporisage, on acide 2-3 minutes, à froid, avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre; on lave bien et sèche.

Le kaolin peut être remplacé par du blanc de zinc, qui couvre mieux; mais on ne peut alors acider les pièces. Les enlevages colorés se font en ajoutant au blanc de l'auramine de la thioflavine, de l'éosine, des rhodamines, du bleu thionine, etc.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 1er mai 1904.*

La séance est ouverte à six heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Oscar Alliston, Léon Bloch, Joseph Dépierre, Georges Foret, Édouard Kopp, Emilio Nœlting, Henri Schmid, Cam. Schœn, Léon Stamm, Théodore Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Charles Vaucher, Félix Weber, Charles Weiss, Eugène Wild, Ferdinand Oswald; total : 17 membres.

Le procès verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Action des amines sur le mordant pour rouge de paranitraniline. — Pli cacheté numéro 1378, du 11 février 1903, déposé par M. Cam. Favre.

L'auteur a observé que l'addition de certaines amines au mordant de β-naphtol pour rouge de paranitraniline permet d'obtenir des nuances variant du rouge brique au brun foncé, selon le dérivé aminé et sa quantité.

L'α-naphtol, à raison de 5 grammes par litre de mordant, donne un brun foncé solide au savon, fugace à la lumière.

La β-naphtylamine, dans les mêmes proportions, donne un brique très solide au savon et à la lumière.

La *m.*-toluylène diamine, sous le même poids, produit un chocolat très solide.

Les nuances permettent l'article réserve.

Le pli est accompagné d'échantillons unis et avec enlevages blanc et de couleurs.

Son examen est renvoyé à M. Cam. Schœn.

Aluminate de soude obtenu par électrolyse de E. Fahrig. — M. E. Wild, chargé de l'analyse de ce produit, présente le rapport suivant :

Messieurs,

Vous m'avez chargé de l'analyse de quelques produits que M. E. Fahrig, de Philadelphie, a envoyés à l'examen de la Société industrielle.

Ces produits, que leur auteur désigne sous le nom de « Bauxogen », sont constitués principalement par du chlorure d'aluminium basique, soit pur, soit mélangé avec du bichromate de potasse ou du sulfate de cuivre.

Vu le peu d'intérêt que présentent ces drogues, je suis d'avis qu'une mention au procès verbal, avec les explications sommaires ci-haut, suffira.

Je donne, ci-après, quelques détails analytiques que je propose de déposer aux archives, où les per-

sonnes qui s'y intéresseraient pourront les consulter.

Les conclusions du rapporteur sont adoptées.

M. Henri Schmid propose au Comité de chimie de demander à la Société industrielle de décerner une médaille d'honneur à M. le Dr Ullrich, à l'occasion du vingt-cinquième anniversaire de son entrée dans les « Farbwerke » à Hœchst, et de la fondation du laboratoire scientifique de teinture et d'impression dans cette usine.

M. Schmid présente un rapport à ce sujet, dans lequel il décrit l'œuvre scientifique et industrielle de M. Ullrich et énumère les titres qui lui donnent droit à la récompense en question.

Le Comité se rallie à la proposition de M. Schmid et décide l'insertion de son rapport au *Bulletin*.

Cette proposition avait été faite dans la séance précédente d'avril, mais il avait été décidé de ne la publier qu'après ratification de la Société industrielle et notification à M. Ullrich.

M. Dépierre fait hommage à la Société industrielle de la troisième édition de son traité des apprêts. — Le Comité lui adresse tous ses remerciments.

Musée technologique de la Société industrielle. — Le Conseil d'administration s'est occupé de régulariser le fonctionnement du Musée technologique, maison et square Steinbach, qui a besoin d'être réorganisé. C'est pourquoi il a décidé de charger les Comités de chimie et de mécanique de renouveler l'ancienne commission de surveillance, qui ne fonctionne plus.

Ont été désignés par le Comité de chimie, MM. Ch. Weiss et Léon Bloch.

Dictionnaire technologique en trois langues. — M. Dépierre a bien voulu apporter sa collaboration au *Technolexique*, mis à l'étude en 1901 par l'Association des ingénieurs allemands. Il a rédigé un index des termes techniques employés pour la teinture, l'impression, la gravure, le blanchiment et les apprêts. Son travail a été envoyé ces jours derniers à Berlin, en même temps que celui fourni par le Comité de mécanique sur d'autres matières.

La séance est levée à sept heures.

N. B. — La Commission du traité de gravure Berthoud prévient les personnes intéressées que l'ouvrage est prêt pour l'impression, et que la publication sera faite, dès qu'elle aura recueilli cent souscriptions à 12 fr. 50, pour couvrir les frais.

Les souscriptions sont à adresser à la Commission Berthoud, à la Société industrielle.

ROUEN. — *Séance du 13 mai 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents : MM. Balanche, Broc, A. Dubosc, Gascard père, Justin-Mueller, Kohn, Kurz, Lailler père, Monet, Masure fils, Gasly, Ch. Reber.

Pli cacheté. — Le pli numéro 378, déposé par M. A. Schlumberger et ouvert à la dernière séance générale, est lu par M. le Président. Il traite d'un noir d'aniline et fait suite à un pli antérieur qui avait été soumis à l'examen de M. O. Piequet. Le Comité décide par conséquent que M. Piequet veuille bien aussi se charger de l'examen du pli numéro 378.

Fil textile de pâte de bois. — M. Justin-Mueller parle des progrès faits dans cette nouvelle branche d'industrie et soumet au Comité des tissus imprimés, composés de chaine coton et de trame en fil de pâte de bois. Il rappelle que notre collègue, M. A. Dubosc, entretenait le Comité, il y a environ trois ans, de ce genre de fils, qui à cette époque commençait à s'introduire dans l'industrie. Au début, ces fils étaient produits par leur inventeur, M. Claviez, en coupant du papier de pâte de bois en lamelles très minces, qui passaient ensuite sur une machine spéciale pour leur donner une torsion. Ce procédé avait différents points faibles, en outre le découpage du papier en lamelles suffisamment minces et longues ne se faisait pas aisément.

Depuis un an environ, ce procédé a été modifié par MM. Kellner, Türk et, d'autre part, Kron. Au lieu de faire passer la pâte de bois sur une toile métallique plane et d'en former préalablement du papier, on fait passer la pâte de bois sur une toile métallique cannelée en formant ainsi immédiatement des lamelles (rubans très minces), qui, de la toile cannelée, vont directement sur la machine à donner la torsion pour être transformées en fils. De cette façon, on obtient, pratiquement, des fils très réguliers et de n'importe quelle longueur. Au lieu d'une toile horizontale ; on emploie aussi des cylindres métalliques contenant des bandes perforées ; la pâte de bois n'adhère, par évacuation d'une partie de l'eau, qu'aux lignes perforées des cylindres en formant des lamelles qui sont entraînées par un feutre sans fin et suivent ensuite les opérations indiquées.

Aux fils de fibres de bois manufacturés d'après le premier procédé on avait donné le nom de « xyloline » ; à ceux obtenus d'après le douzième procédé décrit on a donné celui de « silvaline ». Un troisième nom « Licella » a été déposé en Allemagne, il y a quelques mois, pour ce même genre de fil.

Les fils de pâte de bois peuvent être obtenus en différents numéros ; mais on fait plutôt des gros numéros que des fins. Leur résistance dynamométrique à l'état sec, en prenant en moyenne celle des fils de jute égale à 100, celle des fils de coton égale à 133, est égale à 35. Ceci ne peut pas être pris à la lettre, car la résistance des fils de pâte de bois dépend énormément de la matière employée à faire la pâte ; une matière courte donnera un fil d'une résistance de seulement 35 à 40 comparativement au jute pris égale à 100. On est arrivé à y remédier en ajoutant à la matière courte de la pâte de chiffons et des déchets de filature.

L'emploi des fils de pâte de bois, qui, à l'état sec, ont une résistance passable, sera toujours limité, parce qu'à l'état humide ces fils n'ont plus aucune résistance. On a cherché à remédier à cet état de chose en rendant les fils imperméables, mais on n'a pas encore trouvé le procédé répondant aux exigences et étant suffisamment économique ; les essais dans cet ordre d'idées sont toujours poursuivis. Les applications principales des fils de pâte de bois sont le remplacement du jute pour des toiles devant servir d'emballage pour des sacs non susceptibles de prendre l'humidité, pour l'emballage des tissus, des draps où le jute, vu le duvet qu'il dépose, ne peut être employé, pour des tissus d'ameublements, de la tenture, etc. On fait rarement des tissus, rien qu'avec ce genre de fils ; ces derniers peuvent être employés comme chaine ou comme trame, mais on s'en sert principalement comme trame. On peut aussi intercaler ou retordre ces fils avec d'autres ; ainsi on a fait des essuie-mains en intercalant des fils de pâte de bois avec des fils de chanvres, qui, paraît-il, donnent à l'usage des résultats très satisfaisants. Ces tissus mixtes peuvent très bien être lavés, teints et imprimés ; le fil de pâte de bois reprend en séchant sa résistance primitive.

Cette communication, accompagnée de quelques démonstrations, intéressa vivement le Comité et donna suite à une discussion générale pendant laquelle M. A. Dubosc fit remarquer qu'un industriel de Gérardmer avait l'intention de monter une usine pour produire des fils de pâte de bois en France. D'après nos renseignements, il existe, faisant ce genre de fil, une usine en Allemagne, l'usine d'origine à Altdamm près Stettin, une usine en Espagne et une en Hollande ; cette dernière est la plus récente.

Réponses aux questions de la boîte aux lettres. — Concernant la question 2 du procès verbal du 18 mars 1904, le Comité renvoie aux travaux de M. Driessen sur le rouge turc ancien procédé (*Bulletin de Mulhouse*, 1902, p. 173), et sur la décomposition des huiles solubles, par M. Niederhæusern *Bulletin de Mulhouse* 1902, p. 389).

Pour la question 3 du même procès verbal, demandant si l'emploi du sulforicinate de soude ou d'ammoniaque influençait sur la solidité du rouge d'alizarine, question d'un intérêt général, le Comité prie notre collègue M. Fernand Miray de faire une étude comparative sur ce sujet.

A la question 4, toujours de la même date, le Comité répond qu'un travail minutieux sur le trésalage de M. Lépierre a été publié dans nos bulletins, (année 1884, p. 39) ; qu'il en est en outre référé dans l'ouvrage sur les apprêts du même auteur et que divers travaux sur ce sujet ont paru dans le *Moniteur scientifique*.

Pour la question 5, même date, le Comité croit que le demandeur trouvera des indications utiles dans l'ouvrage *les Enzymes* de M. Effront, 1889, édité par G. Carré et C. Naud, à Paris. M. E. Kurz, indique l'héxaméthylammonium comme antiseptique répondant aux exigences demandées.

A la question 6, même date, le Comité indique qu'un travail à ce sujet a été publié dans la revue de chimie industrielle, courant de l'année dernière.

A la question 7, même date, le Comité répond qu'il n'existe pas, quant à présent, de moyen pour insolubiliser la fécule sur les tissus.

La séance est levée à 6 h. 50.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

BISULFITES (Action des) sur les dérivés aromatiques aminés ou hydroxylés, par M. H. **BUCHERER** (*Journ. f. prakt. Chemie*, 1904, p. 49).

Si l'on chauffe une amine aromatique avec une solution aqueuse de bisulfite de soude à une température peu élevée, il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme des produits qui semblent être des éthers sulfureux. Par exemple, la *m.*-phénylène diamine donne l'éther sulfureux de l'aminophénol et des éthers dihydroxylés du benzène. L'équation qui représente la réaction peut s'écrire :

$$NH^2.C^6H^4.NH^2 + 2.SO^3NaH = NH^2.C^6H^4.OSO^2H + Na^2SO^3 + NH^4.$$

Les alcalis saponifient facilement ces éthers, et l'on peut convertir par conséquent les groupes NH^2 en groupes OH.

On obtient des éthers analogues en faisant réagir le bisulfite de soude sur des dérivés aromatiques hydroxylés, par exemple sur un naphtol sulfoné :

$$C^{10}H^6(OH)(SO^3H) + 2.SO^3NaH = C^{10}H^6(O.SO^2H)(SO^3H) + Na^2SO^3 + H^2O.$$

Si l'on chauffe les dérivés aromatiques hydroxylés avec du sulfite d'ammoniaque et de l'ammoniaque, les groupes OH sont remplacés par des groupes NH^2, avec formation d'éthers sulfureux comme termes intermédiaires. Par exemple le β-naphtol donnera la β-naphtylamine :

$$C^{10}H^7OH + NH^4)^2SO^3 + NH^3 = C^{10}H^7(O.SO^2.NH^4) + 2NH^3 + H^2O = C^{10}H^7.NH^2 + (NH^4)^2SO^3 + H^2O.$$

R.

AMINO et AMINOHYDROXYDIPHÉNYLAMINES (1), par MM. R. **GUEHM** et **G. WEBER** (*Journ. of prakt. Chem.*, 1904, p. 223).

La diméthyl-*p.*-diaminodiphénylamine se prépare, soit par oxydation de la diméthyl-*p.*-phénylènediamine et de l'aniline et réduction de l'indamine ainsi obtenue, soit par condensation de la diméthyl-*p.*-phénylènediamine avec le *p.*-aminophénol. Chauffée seule avec le soufre, elle ne donne pas de matière colorante. Mais, si l'on adjoint du phénol, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se forme un colorant sulfuré qui teint le coton en jaune.

La diméthyltriaminodiphénylamine se prépare par réduction de l'indamine, qui provient de l'oxydation de la diméthyl-*p.*-phénylènediamine avec 1 molécule de *m.*-phénylènediamine. En la fondant avec du soufre et du phénol, on obtient un colorant soufré qui teint le coton en noir verdâtre.

La diméthyl-*p.*-diamino-*m.*-hydroxydiphénylamine se prépare en condensant la diméthyl-*p.*-phénylènediamine avec la résorcine. Avec l'acide nitreux, elle donne une nitrosamine, que l'acide chlorhydrique transforme en un dérivé paranitrosé. Ce dernier donne, avec les amines et les phénols, des colorants oxaziniques : avec la diphénylamine, le β-naphtol et le diméthyl-*m.*-aminophénol, ce sont des bleus.

Avec la formaldéhyde, suivant les proportions employées, la diméthyl-*p.*-diamino-*m.*-hydroxydiphénylamine donne soit de l'alcool diméthyl-*p.*-amino-*m.*-hydroxybenzilique, soit un composé du diphénylméthane :

$$CH^2(CH^2OH).NH.C^6H^3N(CH^3)^2.$$

Oxydé avec des amines tertiaires, celui-ci donne des colorants du triphénylméthane.

En fondant la diméthyl-*p.*-amino-*m.*-hydroxydiphénylamine avec du sulfure de sodium et du soufre, il se forme un colorant sulfuré qui teint le coton en nuances allant du vert au bleu verdâtre.

HYDROQUINONE (Condensation de l') avec les aldéhydes, par MM. C. **LIEBERMANN** et **G. LINDENBAUM** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1171).

Si l'on condense 1 molécule d'aldéhyde benzoïque avec 2 molécules d'hydroquinone, en présence d'acide sulfurique concentré, il se forme un colorant de la série du triphénylméthane :

$$C^6H^5.C\left\langle\begin{matrix}C^6H^2(OH)^2\\C^6H^2(OH)\end{matrix}\right\rangle O,$$

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, p. 180.

qui teint les mordants, ceux d'alumine en orange rougeâtre, et ceux de fer en violet grisâtre. Ces nuances ne sont pas solides à la lumière.

L'aldéhyde acétique donne un colorant analogue, dont les propriétés sont très voisines de celles du précédent, avec cette différence que les nuances qu'il donne sont plus rouges.

La formaldéhyde ne donne pas de colorant, mais de l'hexahydroxydiphénylméthane.

Le pyrogallol et la phoroglucine, réagissant dans les mêmes conditions et proportions moléculaires, donnent des composés incolores, sans propriétés tinctoriales.

R.

TOLUYLÈNEDIAMINESULFONIQUES (Sur les acides), par M. C. **BUCKEL** (*Zeitsch. Farben. und Textil Chemie*, 1904, p. 137).

Les trois isomères sont employés dans la fabrication des colorants azoïques, comme bases à diazoter ou comme bases à copuler.

L'acide I : $C^6H^2.CH^3.NH^2.NH^2.SO^3H$ (**1.2.4.5.**), se prépare en ajoutant peu à peu le sulfate de la *m.*-toluylènediamine dans la quantité voulue d'acide sulfurique fumant et en chauffant environ trois heures au bain-marie. Ce mode de préparation n'établit pas si le groupe sulfo est en 5 ou en 6 ; mais l'acide ainsi obtenu a été identifié avec un acide de constitution connue dérivé de la *o.*-nitro-*p.*-toluidine, par traitement à l'acide chlorosulfurique, transformation en sel ammoniacal et réduction en diamine par l'étain et l'acide chlorhydrique.

L'acide II : $C^6H^2.CH^3.NH^2.NH^2.SO^3H$. (**1.2.4.6.**) se prépare en traitant le *p.*-nitrotoluène par l'acide sulfurique fumant pour le sulfoner, puis par la quantité calculée d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique fumant, et réduisant le dinitrotoluène sulfoné par l'étain et l'acide chlorhydrique.

L'acide III : $C^6H^2.CH^3.NH^2.SO^3H.NH^2$. (**1.2.4.6.**) se prépare en sulfonant l'*o.*-nitrotoluène avec la quantité voulue d'acide sulfurique fumant, puis en le traitant par un mélange convenable d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, précipitant par le sel marin et traitant le précipité par l'ammoniaque concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique. On acidule avec de l'acide chlorhydrique et fait cristalliser la solution filtrée.

Le diazo de la *p.*-toluidine donne, avec l'acide I, un colorant qui, en présence d'acide sulfurique (3 %), teint la laine en brun foncé, mais en se décomposant. Les colorants provenant des deux autres acides sont stables : celui de l'acide II donne, dans les mêmes conditions, un rouge plein, et celui de l'acide III un rouge plus jaune.

Le diazo de l'*o.*-tolidine, copulé avec 2 molécules de l'acide I, donne le colorant connu sous le nom de Toluylenorange R (Œhler). En bain de carbonate de soude, ce colorant tire directement sur coton et donne un orange. Les acides étendus rendent la nuance jaune. En traitant la fibre teinte par le *p.*-nitrodiazobenzène, et ajoutant de l'acétate de soude, on produit un brun rouge très solide. Avec le diazo de l'acide sulfanilique, il se forme un rouge orange.

L'*o.*-tolidine diazotée, copulée avec 2 molécules de l'acide II, donne un colorant qui teint le coton en bain alcalin, en brun rouge, que bleuissent les acides étendus. Un traitement ultérieur sur la fibre avec le *p.*-nitrodiazobenzène ou l'acide diazosulfanilique, donne un rouge brun ou un brun jaunâtre.

Enfin l'acide III donne un orange avec le diazo de la tolidine : les acides étendus le font virer au violet. Un traitement ultérieur sur la fibre par le *p.*-nitrodiazobenzène, ou l'acide diazosulfanilique, donne un jaune ou un rouge jaune.

Si l'on combine le diazo d'*o.*-tolidine, d'une part, avec un des trois acides, d'autre part avec l'acide *o.*-crésotinique, on obtient des colorants ayant les mêmes propriétés chimiques, mais différant par leurs nuances plus ou moins jaunes. C'est le toluylenorange G ou kanthosine G, quand on part de l'acide I.

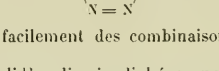
R.

MATIÈRES COLORANTES

DIAMINODIPHÉNAZONE (Sur la 3.8), par MM. **FR. FICHTER** et **P. DIETERLE** (*Zeits. Farben u. Textil Chemie*, 1904, p. 157).

La **3.8** diaminodiphénazone peut être obtenue par réduction électrolytique de la dinitrobenzidine, ou plus avantageusement, en réduisant la dinitrobenzidine par le sulfure de sodium en **3.8** diaminodiphénylazonoxyde, qu'on traite par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique. Elle cristallise dans l'alcool et dans l'eau en aiguilles rouges, renfermant deux molécules d'eau.

La **3.8** diaminodiphénazone



donne très facilement des combinaisons avec les aldéhydes.

La dibenzylidène diaminodiphénazone se forme en chauffant simplement la diaminodiphénazone avec la benzaldéhyde en solution alcoolique, et cristallise dans le xylène en feuillets brillants jaune-soufre, fondant à 210°.

La difurylidène diaminodiphénazone se prépare de même avec le furfurol et cristallise dans le xylène en feuillets brun jaune, fondant à 207°.

Il était intéressant de vérifier si la **3.8** diaminodiphénazone pouvait donner naissance à des colorants *directs*. On sait que les benzidines, où les deux positions en ortho par rapport à la liaison des deux noyaux benzéniques, sont occupées, ne donnent pas de colorants directs. C'est seulement quand les deux positions en ortho sont reliées par un groupe bivalent qu'on obtient de nouveau des colorants substantifs, tels ceux qui dérivent du diaminocarbazol, de la benzidinesulfone et du diaminofluorène.

Dans la diaminodiphénazone, les deux positions en ortho sont bien reliées par un groupe bivalent, mais composé de deux termes, de sorte qu'on a un hexagone et non un pentagone.

La diaminophénazone se diazote normalement : 0,2 gr. de base en solution chlorhydrique concentrée demandent 18,5 cc. (au lieu de 19,41) d'une solution de nitrite de soude à 0,00677 gr. par litre.

La solution brun jaune du diazoïque, développée avec le naphtionate de soude, en présence d'acétate de sodium, donne un précipité rouge foncé à éclat métallique verdâtre, qui, directement en bain faible de carbonate de soude, tire sur le coton, en donnant des teintes qui diffèrent de celles du Congo par leur nuance cramoisie.

L'introduction d'un groupe N = N reliant les deux noyaux benzéniques par les positions ortho n'enlève pas plus le caractère de colorants directs à la benzidine ainsi transformée que les groupes sulfone imido ou méthylène.

R.

ROSANILINE Sur un isomère du carbinol de la, par MM. A. BISTRZYCKI et J. GYR (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1245).

Le diphényl-*o*.-tolylcarbinol a été préparé en partant de l'éther méthylique de l'acide *o*.-toluique : il se réduit facilement et donne un diphényletolylméthane différent de celui qui provient de la rosaniline. L'éther méthylique de l'acide *m*.-toluique donne naissance à un carbinol absolument différent de celui qu'ont obtenu E. et O. Fischer, en éliminant les groupes NH^2 de la leucaniline et en oxydant le diphényletolylméthane ainsi produit. Le nouveau carbinol réduit engendre un méthane qui semble identique à celui provenant de la leucaniline, mais par une oxydation ménagée ce méthane redonne le nouveau carbinol. D'après les auteurs, il y aurait identité entre le diphényletolylemethane, qui provient de la leucaniline, et celui qu'on obtient, en oxydant le produit de la condensation du diphénylecarbinol et du *p*.-xylène, réduisant en solution alcaline, et éliminant CO^2.

R.

PROPRIÉTÉS TINCTORIALES des trois oxyazobenzènes isomères, par M. B. PRAGER (*Zeits. Farben u. Textil industrie*).

On admet que la structure quinoïde est caractéristique des matières colorantes, et que la teinture provient d'une sorte de liaison hydroquinonique entre le colorant et la fibre. La formule quinoïde $O : C^6H^4 : NNH.-C^6H^5$ n'est pas admissible pour le *m*.-oxyazobenzène, car on ne connaît pas de métaquinones. Il était donc intéressant de voir dans quelles limites ce corps se comporte comme un colorant.

La nuance du *m*.- oxyazobenzène est presque identique à celle de l'azobenzène, un peu plus orange que ses deux isomères. En solution alcoolique à 1 gr. pour 400 cm^3 d'alcool, et sous une épaisseur de 1 millimètre, le *m*.- oxyazobenzène est seulement un peu plus intense que l'azobenzène, mais moitié plus faible environ que les *o*. et *p*.-oxyazobenzènes. Les sels alcalins des isomères *m*. et *p*. diffèrent peu en solution aqueuse : le sel de l'isomère ortho est presque insoluble.

L'*o*.-oxyazobenzène est presque insoluble dans l'eau bouillante : les deux autres isomères se dissolvent dans 1 200 à 1 300 parties d'eau.

La teinture dans un mélange d'eau et d'alcool montre que sur la fibre le *m*.-oxyazobenzène se comporte, au point de vue de la nuance et de l'intensité, comme dans sa solution alcoolique. L'addition d'acide sulfurique est favorable pour les trois isomères. L'addition au bain de teinture de 1 équivalent de NaOH pour l'équivalent de colorant donne déjà une teinte plus faible avec l'isomère ortho. L'addition de 2 équivalents de NaOH affaiblit toutes les teintures, mais pourtant moins celle du composé meta que celle du composé para.

La teinture en présence d'eau a été faite en dissolvant 1 gr. de *m*.- ou de *p*.-oxyazobenzène dans 50 cm^3 d'alcool et en versant 1 cm^3 de cette solution dans 100 cm^3 d'eau bouillante. Les teintures sont plus belles et plus intenses qu'en présence de beaucoup d'alcool, plus rouges et plus faibles avec le dérivé méta qu'avec le dérivé para. L'addition de 1 équivalent de NaOH est sans action; 2 équivalents NaOH diminuent l'intensité faiblement dans le premier cas, considérablement dans le second; 5 équivalents NaOH empêchent toute teinture.

En deux mois et demi d'exposition à la lumière, les nuances étaient à peine altérées et de la même façon.

L'*o*.-oxyazobenzène se sublime très facilement : cette propriété et son peu de solubilité militent en faveur de la structure quinoïde pour le corps.

En résumé : 1° La présence d'un hydroxyle en méta change moins la nuance et l'intensité de la couleur qu'en ortho ou en para;

2° Le *m*.-oxyazobenzène se comporte vis-à-vis de la fibre comme un véritable colorant. Comme pour le dérivé para, l'acide sulfurique agit favorablement dans le bain de teinture et la soude défavorablement;

3° L'affinité du *m*. et du *p*.-oxyazobenzène pour la fibre est presque la même.

R.

***p*.-PHÉNYLÈNEDIAMINE Nouvelle base provenant de la**, par M. L. PAUL (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1904, p. 589).

Certains échantillons de *p*.-phénylènediamine impure se transforment avec le temps, soit en un colorant basique bleu ou brun bleuâtre, soit en une base noire insoluble, avec élimination d'ammoniaque.

Un échantillon, qui avait subi une transformation partielle, renfermait de la *p*.- phénylène diamine, un produit intermédiaire aisément soluble dans l'eau, et une base noire friable, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette solution peut être diazotée et copulée ensuite avec des phénols ou des amines. Elle teint le coton non mordancé en brun bleuâtre, le coton mordancé au tannin en noir bleuâtre, et la laine en nuances noir brun. Le coton non mordancé, après avoir été teint avec la nouvelle base, attire fortement les colorants basiques : on peut aussi le diazoter et traiter ensuite par des amines ou des phénols.

Avec l'acide sulfurique fumant, la nouvelle base donne un dérivé sulfoné, qui teint la laine en brun.

Le produit brun soluble intermédiaire donne naissance à la nouvelle base, quand on évapore sa solution aqueuse ou qu'on la laisse longtemps séjourner. La nouvelle base se forme aussi, quand on évapore une dissolution de *p*.-phénylène-diamine renfermant de l'acide chlorhydrique, ou en faisant bouillir une solution aqueuse de *p*.- phénylène-diamine en présence de sel marin. Chaque fois que la nouvelle base est produite par évaporation, il se forme un colorant violet insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique.

R.

NOUVEAUX COLORANTS dérivés des acides quinoléine-2-carboniques, par MM. E. BESTHORN et J. IBELE (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1226).

Quand on chauffe de l'acide quinaldique à 150° avec de l'anhydride acétique, il y a dégagement d'acide carbonique et production d'un colorant rouge, très sensible à la lumière, qui le décolore rapidement. Le spectre d'absorption de ce colorant présente deux bandes d'absorption, une dans le jaune, l'autre dans le vert.

Ce colorant a des propriétés basiques très faibles et peu d'affinité pour la fibre. En solution alcoolique, il teint la soie en rouge-saumon pâle, avec une légère fluorescence jaune verdâtre, qui disparaît à la lumière. Les agents oxydants, ainsi que l'acide nitrique étendu et froid le détruisent complètement. Il est relativement stable vis-à-vis des agents réducteurs et ne semble pas donner de leucodérivé.

L'anhydride acétique peut être remplacé dans la réaction susmentionnée par l'anhydride benzoïque ou les anhydrides d'autres acides organiques monocarboxyliques. Les anhydrides d'acides dicarboxyliques, comme les acides phtalique et succinique, ne donnent pas la réaction.

QUINONE DIIMINE (Sur la), par MM. **R. WILLSTATER** et **E. MAYER** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1494).

Ce corps a été obtenu en traitant la quinone dichlorodiimine, en solution éthérée, par l'acide chlorhydrique gazeux sec :

$$NCl : C^6H^4 : NCl + 4HCl = NH : C^6H^4 : NH.2\,HCl + Cl^2$$

La base est mise en liberté en faisant agir l'ammoniaque sèche sur le bichlorhydrate en solution éthérée. Elle est monobasique, très peu stable, mais pourtant plus stable, si elle est tout à fait pure. Elle se polymérise brusquement avec violence, ou si on la laisse à l'air quelques jours.

Avec les amines aromatiques et les phénols, elle donne immédiatement des indamines et des indophénols. Chauffé avec des acides minéraux étendus, elle s'hydrolyse en donnant de la quinone et de l'ammoniaque. Les solutions dans l'eau ou l'alcool foncent rapidement en couleur avec formation d'un corps qui ressemble beaucoup à la tétraminodiphényle-*p*.-azophénylène.

R.

TEINTURE

COLLOÏDES INORGANIQUES (Les) et les fibres textiles : théorie de la teinture, par M. **W. BILZ** (*Chem. Centr.*, 1904, p. 1039).

Les colloïdes passés à l'état de gelée peuvent retirer de leurs solutions d'autres colloïdes, en formant des produits d'addition. Des essais où le colloïde gélatineux était remplacé par une fibre végétale ou animale, ont confirmé l'hypothèse que les colloïdes inorganiques peuvent être fixés par les fibres. Un colloïde coloré est fixé avec sa couleur propre : les substances inorganiques colorées, à l'état colloïdal, acquièrent la propriété d'être annexées par la fibre.

Des essais furent faits avec des solutions colloïdales de sélénium, tellure, or, pentoxyde de vanadium, bleu de molybdène, bleu de tungstène, sulfure de cadmium, d'arsenic et d'antimoine, ferrocyanure de cuivre, mercure, sulfure d'étain, oxyde de cuivre et pourpre de molybdène et de tungstène. Dans le cas du sélénium, du tellure et de l'or préparés par la méthode de Brunck, la fibre se teint, et le bain s'épuise plus ou moins. Dans les autres cas, la fibre est teinte, mais le bain s'épuise moins bien.

Une solution d'or colloïdal, préparée par la méthode de Zsigmondy, ne teint pas la soie : un des éléments constitutifs de la soie passe dans le bain et joue le rôle de colloïde protecteur, en empêchant le dépôt de l'or sur la fibre. La solution d'or colloïdal, bouillie avec la soie, n'est plus précipitée par les électrolytes.

Dans plusieurs cas, la teinture des fibres par les colloïdes inorganiques est favorisée par l'addition de sel. Krafft a montré que les colorants organiques substantifs, en particulier les couleurs benzidine, se dissolvent dans l'eau à l'état de colloïdes. En comparant les propriétés tinctoriales de ces colorants et des colloïdes inorganiques colorés, on constate les différences suivantes entre les deux classes de corps.

1° Les solutions des colorants organiques sont épuisées beaucoup plus complètement que celles des colloïdes inorganiques, et les teintures obtenues avec les premiers sont relativement beaucoup plus solides au lavage;

2° Les teintures provenant des colloïdes inorganiques ne sont pas très solides au frottement : si les produits colorés, tels que le sulfure de cadmium, le bleu de Prusse, etc., sont formés sur la fibre par l'emploi de deux bains, les teintures sont beaucoup plus solides au frottement.

Les points de ressemblance entre les propriétés des deux classes de composés sont les suivantes :

1° Les électrolytes, ajoutés au bain de teinture, produisent un effet favorable;

2° L'affinité est plus grande pour la soie chargée que pour la soie non chargée ;

3° Les nuances les plus foncées sont obtenues avec les solutions chaudes;

4° Le dépôt des colloïdes inorganiques est retardé par l'addition des colloïdes protecteurs.

R.

SOIE ARTIFICIELLE (Conditionnement de la) en Allemagne. — De plusieurs centaines d'expériences faites par la Condition des soies d'Elberfeld, il résulte que la soie artificielle est aussi hygrométrique que la soie des mûriers : la teneur en humidité a varié entre 13,99 % et 9,99 %, avec une moyenne d'ensemble de 11,30 %.

Se basant sur ces constatations, le gouvernement a autorisé, sur sa demande, la Condition des soies de Créfeld à appliquer à la soie artificielle les dispositions légales en vigueur pour la soie naturelle, en fixant à 11 % le taux de la reprise légale. Celle-ci a été également autorisée à procéder aux épreuves de titres, de torsion, d'élasticité et de ténacité. La teneur en humidité, complétée par une épreuve de combustilité, sera indiqué en % sur le bulletin de conditionnement et servira de contrôle à la dénitrification, la teneur en humidité de la soie non dénitrifiée ne dépassant pas 3 à 3 1/2 %.

Le tarif est le même que pour la soie ordinaire.

NOIR D'ANILINE (De la fabrication du) sur tissu de laine et mi-laine et du noir d'aniline multicolore, par M. **JOS. POKORNY** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 72).

Si l'on étudie la littérature du noir d'aniline, on est frappé par le fait suivant : tandis que sur la formation du noir d'aniline sur tissu de coton on trouve des publications très précieuses, des descriptions minutieuses de tous les détails et des conditions les plus favorables pour sa production, on ne trouve presque aucune indication exacte concernant la formation du noir d'aniline sur tissu de laine.

Noelting : *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*, 1889;

Noelting-Lehne : *Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck*, 1892 et 1904;

Guignet-Dommer-Grandmougin : *Blanchiment, teinture et impression*, etc..., 1895, — n'en parlent que sommairement.

Depierre : *Traité de la teinture et impression*, 1893 (3me partie), page 28, dit :

... Les résultats sont bien meilleurs pour la laine sur tissu chloré. Cette préparation avait été communiquée à M. Gonin, en Angleterre, par M. Thomson

de Primerose en 1821. Lightfoot a aussi indiqué le procédé de chlorage suivant :

1300 gr. chlorure de chaux 8°.
180 — HCl.
60 lit. H^2O.

Manœuvrer la laine pendant 20 à 30 minutes à 38° C.

et p. 107 : En résumé, l'application du noir d'aniline à la soie et surtout à la laine n'est pas encore arrivée à l'état de perfection que l'on a obtenu dans l'application sur coton...

Prud'homme : *Teinture et impression*, 1894, p. 127, dit :

On a éprouvé de grandes difficultés à teindre la laine et la soie en noir d'aniline. Ces fibres, surtout la première, exercent une action réductrice de tendance opposée à la réaction oxydante, qui est la base de la génération du noir. M. Lightfoot était arrivé à parer à cet inconvénient en traitant préalablement la laine par une solution d'hypochlorite de chaux, additionnée d'acide chlorhydrique...; etc.

Knecht-Rawson-Lœwenthal : *Handbuch der Färberei*, etc., 1895, et

Kielmeyer : *Die Entwickelung des Anilinschwarz* ; 1893, — citent le procédé Kallab (D. R. P. 68887 de K. Œhler, 29 septembre 1891, accordé le 10 mai 1893).

Ce brevet est presque la seule publication un peu détaillée sur la formation du noir d'aniline sur laine (H. Schmid, *Chemiker Zeitung*, 1892 et 1893).

D'après les indications de ce brevet, il faut traiter la laine pendant 1/2 heure à 1 heure dans un bain contenant un mélange de 6 à 10 % de chlorure de chaux et 9 à 15 % d'acide chlorhydrique à 21° B. (du poids de la laine).

Le point essentiel du D. R. P. 68867 réside dans le chlorage de la laine; il diffère essentiellement du brevet anglais de l'année 1865, où J. Lightfoot indique pour la première fois la condition principale du développement du noir d'aniline sur laine = *l'oxydation de la laine*, c'est-à-dire le *chlorage de la laine*.

Le brevet D. R. P. 68887 n'indique pas la concentration de son bain; c'est cependant une question très importante, de sorte qu'il est difficile de travailler en grand d'après ses indications. Le chlorage sera tout autre si l'on travaille, par exemple, avec 6 et 9 % pendant une 1/2 heure avec différentes quantités d'eau. Le noir changera également avec le chlorage.

Lefèvre dit dans son *Traité des matières colorantes*, 1896 :

« On ne connaît pas de procédés satisfaisants pour teindre ces fibres (la laine ou la soie) en noir d'aniline. On a essayé de parer à ce que l'on appelle leur pouvoir réducteur par un chlorage énergique à l'aide des hypochlorites en présence d'acide, mais le résultat laisse à désirer, outre les précautions minutieuses à prendre pour éviter des accidents au chlorage. »

D'après mes expériences, cette fabrication, réputée risquée et difficile, ne l'est pas.

Les échantillons que je me permets de vous soumettre sont exécutés sur la mousseline de laine, d'une part, et sur la mi-laine (19/21), d'autre part. Ils démontrent qu'on peut obtenir du noir d'aniline suffisant, même avec un chlorage assez faible. Voici mon procédé, d'après lequel je travaille depuis des mois et qui marche très régulièrement, sans exiger des précautions extraordinaires.

Le tissu est lavé, savonné, bisulfité, comme d'habitude pour la laine, et chloré. Ce chlorage se fait dans un jigger en bois, fermé dans sa partie supérieure, et muni d'un ventilateur. Pour commencer, on y met 240 lit. d'eau + 22 lit. de chlorure de chaux à 4° B. et 18 lit. d'acide chlorhydrique à 4° B. Ce mélange marque 0°, 6 B. Pour alimenter pendant la marche de la marchandise, on laisse couler de deux vases séparés :

1° Une solution de 22 lit. de chlorure de chaux à 4° dans 100 lit. d'eau, et

2° Une solution de 18 lit. d'acide chlorhydrique à 4° dans 100 lit. d'eau.

Ces deux liquides séparés entrent dans le jigger par deux tuyaux perforés, de sorte que le niveau du liquide à l'intérieur du jigger ne diminue pas.

La vitesse avec laquelle la marchandise (humide et bien essorée à l'hydro-extracteur) traverse le jigger est réglée de telle sorte que la laine n'y séjourne que quinze secondes. De là, elle entre dans un second jigger, ouvert, rempli d'eau, et où l'eau est renouvelée sans cesse. De là la marchandise passe plusieurs fois par une machine à laver, et puis on la sèche.

Ce chlorage, sans exiger trop de surveillance, est très régulier, sans le moindre accident. Dans une journée de dix heures de travail, on arrive à chlorer facilement 60 pièces de 100 à 120 mètres (1).

On peut employer le même chlorage pour l'impression de la mousseline de laine, fonds clairs et fonds foncés. Le blanc est bon et les fonds s'égalisent très bien. La laine ou mi-laine, chlorée d'après le procédé ci-dessus, passe, pour être préparée en noir d'aniline, sur un foulard 2 à 3 fois par la solution suivante :

4000 gr. sel d'aniline.
1500 — chlorate de soude.
2600 — de prussiate jaune.
H^2O
30 lit.

L'impression des réserves multicolores sous ce noir d'aniline se fait avec des couleurs de la formule suivante :

1 partie de couleur.
2 parties sulfocyanate de potasse (ou sans sulfocyanate avec plus de blanc de zinc).
10 parties de blanc de zinc 1/1 eau.
20 parties d'épaississant à l'amidon (avec ou sans addition de sulfate de soude).

Comme couleur, j'emploie: le bleu patenté V, l'uranine, la thioflavine T, la rhodamine 6G extra, la rhodamine B extra, etc.

Après l'impression, on vaporise pendant 15 minutes dans un doublier humide ; puis on lave et savonne.

Le noir ainsi développé n'attaque pas le tissu, et les couleurs résistent bien au savonnage,

Ci-joint huit échantillons du noir d'aniline multicolore sur tissu de laine et mi-laine (19/21) en deux, trois et six couleurs, faits en grand d'après le procédé ci-dessus (2).

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **HENRI SCHMID** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 76).

Le mérite de la création de l'article noir d'aniline enluminé sur *laine* revient, nous le savons, à M. Eugène Jaquet, qui en a fait la première application au mois d'août 1891 (pli cacheté n° 665) ; la maison K. Œhler l'a suivi de près, d'après le contenu du brevet allemand 68.887, du 29 septembre 1901.

(1) Une esquisse de l'appareil se trouve : *Bulletin de la Soc. de Mulhouse*, 1900, p. 115. (Not. addit.)

(2) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

M. Jos. Pokorny est le troisième qui ait cultivé pratiquement le même genre en transportant avec succès à la laine le procédé au blanc de zinc employé depuis 1893 dans l'indienne pour les réserves colorées sous noir d'aniline (brevet anglais n° 713, du 12 janvier 1893, de « The Thornliebank Cº Ltd. » et Ed. Kay), et adopté dans ces dernières années par de nombreuses fabriques d'impression.

Le procédé Pokorny tient en quelque sorte le milieu entre ceux de ses devanciers, son auteur employant comme M. Jaquet, d'un côté, l'oxyde de zinc, conjointement avec des sels solubles appropriés, servant d'agent de réserve, et comme M. K. Œhler, d'un autre côté, des matières colorantes artificielles formant les éléments d'enluminage.

Pour ce qui concerne la réalisation d'effets colorés, il est évident que pour la *laine* M. Pokorny aurait pu se passer du blanc de zinc et ne faire usage, comme Œhler, que des acétates, sulfocyanures, etc., pour réserver le noir et préparer la place pour la couleur d'aniline, celle-ci devant y adhérer grâce à son affinité naturelle pour la fibre animale. Cependant, comme les mêmes couleurs doivent aussi servir pour mi-laine, cette addition de ZnO a sa raison d'être, cet agent fournissant au vaporisage du prussiate de zinc insoluble ; ainsi il détermine l'union de la matière colorante artificielle avec la partie végétale contenue dans le tissu.

Les échantillons (1) accompagnant le pli de M. Pokorny ne manquent pas de vivacité et démontrent la bonne exécution de l'article. Cependant, ce qui fait défaut à ce dernier, c'est le *blanc*, la couleur la plus importante et la plus difficile à obtenir. De même le procédé Œhler ne donne qu'un mauvais blanc. M. Jaquet a heureusement comblé cette lacune; en fixant le ZnO avec un peu d'albumine, il réalise un blanc irréprochable qui, ne se laissant pas détacher par le frottement, se maintient, tout en reproduisant parfaitement les finesses voulues des dessins. Ce point est d'une importance pratique incontestable, attendu que l'article enluminage polychrome du noir d'aniline sur laine, après un intérêt momentané, a presque complètement passé de mode aujourd'hui, tandis que le même noir rongé en blanc seul est toujours demandé.

Quant à la production du noir lui-même sur laine et sur mi-laine, le procédé de M. Pokorny présente un progrès louable par rapport au chlorage faible des pièces qui, ajouté au fait d'un petit prolongement de durée du vaporisage en doubliers humides, suffit pour vaincre la résistance de la libre et pour donner un beau noir. Ce traitement court et modéré en chlorure de chaux et acide chlorhydrique, qui n'est pas plus fort que pour l'article fond blanc, ne peut être que favorable à la conservation des qualités du tissu.

Je propose l'insertion dans le *Bulletin* du pli de M. Pokorny, suivi du présent rapport.

IMPRESSION

IMPRESSION SUR COTON (Application par) d'une nouvelle série de colorants directs fabriqués par la Société pour l'industrie chimique à Bâle, par MM. **EDOUARD KOPP** et **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 66).

Ces colorants donnent des nuances vives, solides à la lumière et au savon. Pour les appliquer, nous procédons de la manière suivante :

Préparation de la laque d'alumine des lilas chlorantine B et R.

Laque pour lilas CB.

1 k. lila chlorantine B concentré.
350 lit. eau.

dissoudre et à froid :

40 lit. eau.
4 — sulfocyanure d'alumine 15°.

ajouter lentement le sulfocyanure au lila chlorantine.

Laver quatre fois et bien égoutter. — Donne 20 litres.

Laque pour lilas R.

1 k. lila chlorantine R ordinaire.
200 lit. eau.

dissoudre et, à froid, ajouter lentement :

14 lit. sulfocyanure d'alumine 15°.

Laver quatre fois et bien égoutter. — Donne 10 litres.

Couleur pour l'impression.

Lilas CBN.

(Cette couleur s'emploie pour les rentrures et les dessins fins).

1 lit. laque lila CB.
1/4 lit. glycérine brune.

passer au tamis de soie, ajouter :

2 lit. eau de gomme E.K.
120 gr. phosphate de soude.

Lilas CBT.

1 lit. laque lila CB.
5/8 lit. glycérine.
350 gr. acide tartrique.
2 lit. eau.

cuire ensemble et ajouter :

6 lit. eau de gomme E.K.

Cuire le tout ensemble.

Lilas CBR.

1 lit. laque lila R.
5/8 lit. glycérine.
350 gr. acide tartrique.
2 lit. eau.

cuire ensemble et ajouter :

6 lit. eau de gomme E.K.

Cuire le tout ensemble.

Lilas CBTF.

2 lit. laque lila CB.
1 1/4 — glycérine.
2 — eau de gomme E.K.
500 gr. acide tartrique.

Eau de gomme E. K.

5 k. kaolin.
5 lit. eau chaude.
1 — glycérine.
1/4 — huile.
1/4 — essence.
20 — eau de gomme 300/1.

Pour l'impression des fonds, prendre les lilas CBT ; la laque se trouve en complète dissolution.

Après impression, *vaporiser 2 heures* au Mather-Platt et passage en cuivre.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

Cuivre.

5 gr. nitrate de cuivre.
1 lit. eau.

Chauffer le bain à 45° Réaumur; durée du passage, 1 minute, ensuite laver fortement et sécher.

COLORANTS directs appliqués sur coton, par MM. **ÉDOUARD KOPP** et **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, p. 69).

Nous avons continué l'application des colorants directs sur coton et indiquons ici encore une série de ces colorants qui sont employés dans notre fabrication. Nous pensons donc que d'autres colorants substantifs peuvent s'appliquer de la même manière.

Laque pour rouge 8 BB.

1 k. rouge chlorantine 8B (Soc. chim. de Bâle).
150 lit. eau.

Dissoudre et à froid :

1 lit. sulfocyanure d'alumine 11° B.

Laver deux fois et mettre sur filtre. — Donne 12 litres.

Laque pour jaune C.

1 k. jaune chlorantine n° 1704 (Soc. chim. Bâle).
150 lit. eau.

Dissoudre et à froid :

1 lit. sulfocyanure d'alumine 11° B.

Laver deux fois et mettre sur filtre. — Donne 12 litres.

Laque pour bleu BV.

1 k. bleu chlorantine BB (Soc. chim. de Bâle).
150 lit. eau.

Dissoudre et à froid :

2 lit. ammoniaque.
10 — sulfocyanure d'alumine 11° B.

Laver deux fois et mettre sur filtre. — Donne 18 litres.

Laque pour bleus A6B, A3B, A3R.

1 k. acethyleublau 6B, 3B et 3R (Soc. chim. de Bâle).
150 lit. eau.

Dissoudre et à froid :

1 lit. ammoniaque.
7 — sulfocyanure d'alumine 11° B.

Laver deux fois et mettre sur filtre. — Donne 14 litres.

Rouge 8 BB.

1 lit. laque pour rouge 8BP.
100 gr. phosphate de soude.
1/10 lit. glycérine foncée.
600 gr. britishgum sèche.

Chauffer jusqu'à dissolution.

Jaune C.

Dissoudre à froid et, au besoin, ajouter 80 à 100 gr. britishgum et chauffer, mais la couleur peut s'imprimer sans épaississant.

1 lit. laque pour jaune C.
100 gr. phosphate de soude.

Bleus BV, A6B, A3B et A3R.

1 lit laques pour bleus BV, A6B, A3B et A3R.
3/16 lit. glycérine foncée.
100 gr. acide tartrique.

Chauffer puis ajouter :

1 lit. épaississant EK.

Chauffer jusqu'à dissolution.

Épaississant EK

5 k. kaolin.
5 lit. eau chaude.
1 — glycérine foncée.
1/4 — huile.
1/4 — essence de térébenthine.
20 — eau de gomme 374/14.

RAPPORT sur les travaux précédents, par M. **O. MICHEL** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 71).

Les plis de MM. Ed. Kopp et C. Fabre que j'ai été chargé d'examiner contiennent un procédé de fixation de certains colorants directs de la Société pour l'industrie chimique de Bâle.

Les échantillons (1) qui accompagnent ces plis représentent des nuances lilas, bleu, gris bleu, rouge, rose et jaune. Quelques-unes de ces nuances sont assez solides, par exemple les lilas. Les autres nuances coulent en partie dans les blancs au savonnage, surtout si le bain de savon contient de la soude. Des échantillons exposés à la lumière en décembre et janvier ont subi très peu de changement.

Le procédé indiqué par ces Messieurs étant nouveau, je propose l'impression au *Bulletin* des plis de MM. Kopp et Favre, n'ayant à leur opposer aucune antériorité.

APPRÊTS

CARBONISAGE (**Sur le**) (*Färber Zeitung*, 1904, p. 143).

Dans l'opération du carbonisage, les agents chimiques, acide sulfurique, chlorure d'aluminium, etc., sont au même degré préjudiciables qu'une température élevée. Pourtant, dans certains cas, on a observé que, si le carbonisage était incomplet et demandait à être poussé plus loin, une élévation de la température avait moins d'importance qu'une concentration plus grande du réactif chimique. Celle-ci, par exemple, restant constante, une élévation de la température au-dessus de la température normale nécessaire (95° C. pour l'acide, 120° C. pour le chlorure d'aluminium) donne pour chaque degré une diminution de résistance de 1 000 gr. pour la marchandise carbonisée à l'acide et de 500 gr. pour celle qui est carbonisée au chlorure d'aluminium. L'affaiblissement de la fibre est bien plus considérable si, en ne dépassant pas la température, on augmente la concentration du réactif chimique, et l'effet est surtout sensible avec l'acide sulfurique, qu'il ne faut pas employer trop fort.

La fibre souffre le moins avec de l'acide à 3° 1/2-4° B.

Le chlorure d'aluminium, qu'on emploie avec les couleurs non solides aux acides, est moins dangereux. L'emploi de ce sel repose sur la propriété qu'il possède de se dissocier au-dessous de 100°, en donnant de l'acide chlorhydrique libre, qui détruit les substances végétales. Il faut que les solutions marquent au moins 7°-8° B.

Une condition essentielle pour la bonne réussite du carbonisage est que la marchandise ne renferme ni corps gras, ni alcali. Les premiers, en recouvrant les substances végétales à détruire, les protègent contre l'action de l'acide. Les combinaisons insolubles que forment l'acide avec les corps gras et le

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société.

savon sont aussi nuisibles, car elles rendent la marchandise dure au toucher et lui enlèvent son brillant. Le chlorure d'aluminium donne des savons insolubles avec les corps gras, et la marchandise devient pire qu'avec l'acide sulfurique.

La présence d'alcali est moins nuisible : elle entraîne seulement la nécessité d'un bain acide plus fort, car il faut saturer l'alcali.

Un point important dans le carbonisage consiste dans la répartition égale du réactif chimique sur la marchandise. Il est bon que celle-ci soit prise à l'état humide, c'est-à-dire mouillée au préalable et essorée. Il faut aussi bien mélanger mécaniquement le bain de réactif avant d'y introduire la marchandise. On doit essorer celle-ci après ce passage. Si celui-ci se fait dans une cuve munie d'un traquet, les pièces doivent être mises en mouvement par le traquet, de manière à renouveler les surfaces. Mais il est préférable de faire passer les pièces entre des rouleaux exprimeurs et de les porter de là à l'essoreuse. Surtout, il ne faut pas laisser séjourner la marchandise passée en acide, de peur que la liqueur acide ne s'accumule en certains points des pièces.

L'action de la lumière sur les pièces passées en acide est aussi à éviter, car elle produit, lors de la teinture, des taches plus foncées.

Relativement au séchage et au carbonisage proprement dit, il faut prendre quelques précautions. Bien qu'on se serve encore des vieilles chambres à carboniser où la marchandise est suspendue en plis, les machines à carboniser, composées d'une chambre à sécher et d'une chambre à carboniser, sont devenues d'un usage presque général. Dans les deux systèmes, la marchandise doit être avant tout bien séchée, car l'humidité s'oppose dans la chambre à carboniser au carbonisage intégral des matières végétales. Une bonne ventilation pendant le séchage est avantageuse.

La pratique a établi, pour la question de température, qu'en laissant les pièces pendant trois quarts d'heure à une heure il fallait avoir dans la chambre à carboniser une température de 90 à 95°. Si elles y séjournent 1 heure et demie à 2 heures, il suffit de 80 à 85°. On a établi aussi qu'un séjour de 24 à 30 heures de la marchandise imprégnée d'acide, à la température ordinaire (16 à 18°) suffit, non à carboniser les matières végétales, mais à les ramollir complètement. On peut donc abaisser la température en augmentant la durée du séjour, et cette méthode permet d'obtenir de la marchandise dont les qualités ne sont pas altérées.

Les avis sont partagés sur la question de savoir s'il vaut mieux carboniser avant ou après le foulon. La principale objection qu'on fait au carbonisage avant le foulon, c'est qu'il faut neutraliser l'acide ou le chlorure d'aluminium restant dans la marchandise, ce qui complique désagréablement les opérations. Le carbonisage diminue de plus l'aptitude de la marchandise à se bien fouler. Par contre, il y a comme avantages à ce mode opératoire, que la destruction des matières végétales se fait plus facilement et plus complètement dans le tissu encore lâche et que celui-ci n'exige qu'un traitement moins énergique. La destruction des matières végétales n'a pas besoin d'être aussi profonde, car le travail mécanique du foulon les détruit et les élimine suffisamment.

La marchandise foulée, avant d'être carbonisée, demande à séjourner plus longtemps dans le bain de réactif chimique et dans les chambres à carboniser, parce que les matières végétales à détruire doivent être bien imprégnées par l'acide et que la chaleur agit moins énergiquement sur celles qui sont emmêlées dans la surface feutrée du tissu.

On a proposé, depuis un certain temps, de remplacer le chlorure d'aluminium par le chlorure de magnésium dans le carbonisage. Ce corps demande, pour agir, une température plus élevée de 5 à 10° que le chlorure d'aluminium, et la magnésie qui reste dans le tissu, si on a mal lavé ou neutralisé, a les mêmes inconvénients que l'alumine : il ne semble donc pas présenter d'avantages.

Il en est tout autrement du bisulfate de soude, qui a été préconisé pour remplacer l'acide sulfurique. Il agit énergiquement, mais pourtant moins que l'acide, sur les matières végétales. La liqueur doit marquer 5 à 6° B. et la température doit être un peu plus élevée qu'avec l'acide sulfurique. Un séjour de 3/4 d'heure à 100° dans la chambre à carboniser est amplement suffisant. Le poil de la laine se trouve moins attaqué que par l'acide sulfurique.

Pour neutraliser ou désacider la marchandise carbonisée, il suffit, dans les conditions normales, d'employer une solution de soude calcinée à 4 ou 5 %: des lessives trop concentrées nuisent plus à la fibre que le carbonisage lui-même. Avec les chlorures d'aluminium ou de magnésium, la soude doit être encore prise plus faible, puisque l'acide chlorhydrique se volatilise en partie en laissant de l'alumine ou de la magnésie dans le tissu : il n'y a presque pas de neutralisation à opérer. Dans le cas du bisulfate de soude, il suffit d'une solution à 2° 1/2 ou 3° B.

R.

MERCERISAGE

AFFINITÉ pour les couleurs et changements de structure, provenant du traitement du coton par des liquides mercerisants ou autres (1), par MM. **J. HUBNER** et **W. POPE** (*J. Soc. of Chem. ind.*, 1904, p. 404).

L'étude de l'action qu'exercent sur la fibre du coton des solutions de soude, trop étendues pour produire pratiquement le mercerisage, doit être considérée comme une étape préliminaire de toute nécessité pour obtenir des données sur les modifications que le mercerisage amène dans la fibre.

Dans ce but, des écheveaux de coton, blanchis préalablement deux fois pendant 50 minutes, furent plongés à l'état sec dans des solutions de soude caustique, marquant de 1° à 8° Tw. (2), lavés à l'eau froide jusqu'à élimination complète de la soude, et teintes, en même temps que des écheveaux témoins, dans une solution de benzopurpurine 4B, renfermant en colorant 0,25 % du poids du coton. Après une teinture au bouillon de 1/2 heure, les écheveaux furent sortis, lavés et séchés; ils furent ensuite classés par nuances.

Dans le tableau I, le signe + veut dire *plus foncé que*; le signe —, *moins foncé que*; le signe =, *aussi foncé que* : le chiffre précédant les deux premiers signes est un multiplicateur.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 368.

(2) Les degrés Twaddell sont sensiblement proportionnels à la teneur % en soude. De plus 1° B. = 1°,4 Tw. et 41° B. = 79°,4 Tw.

TABLEAU I.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
1	2 +	0
2	2 +	1
3	2 +	2
4	2 +	3
5	2 +	4
6	2 +	5
7	2 +	6
8	2 +	7
9	2 +	8
10	2 +	9
12	2 +	10
14	2 +	12
16	2 +	14
18	2 +	16
20	3 +	18
22	4 +	20
24	6 +	22
26	6 +	24
28	10 +	26
30	10 +	28
35	8 +	30
40	3 +	35
45	2 +	40
50	+	45
55	+	50
60	+	55
65	+	60
70	+	65
75	3 —	70
80	7 —	75
80	=	35

Les conclusions à tirer de ce tableau sont les suivantes :

1° La soude caustique froide à 1° Tw. augmente considérablement l'affinité du coton pour les colorants directs, et, de 0° à 18° Tw., l'augmentation de l'affinité est sensiblement proportionnelle à la concentration de la soude;

2° Entre 18° et 22° Tw., l'augmentation de concentration de la soude agit plus pour augmenter l'affinité du coton pour les colorants qu'une augmentation parallèle de la concentration de la soude de force moindre;

3° Le phénomène devient plus accentué avec de la soude de 22° à 26° Tw. et beaucoup plus accentué encore avec de la soude de 26° à 30° Tw.

4° Au-dessus de 30° Tw. l'augmentation de force de la soude produit moins d'effet sur l'accroissement d'affinité du coton pour le colorant, de sorte que le passage de 30° à 40° Tw. produit dans ce sens seulement le même effet que le passage de 26° à 28° Tw. ou celui de 28° à 30° Tw. Au-dessus de 45°, l'augmentation de concentration de la soude ne produit qu'un faible effet, de sorte que, pratiquement, le maximum d'accroissement d'affinité pour le colorant correspond à une concentration comprise entre 55° et 70°, et il faut un œil exercé pour distinguer l'écheveau traité avec de la soude à 55° de celui qui l'a été avec de la soude à 70°.

5° Si la soude est plus concentrée que 70°, il y a diminution d'affinité de la fibre pour le colorant : l'écheveau traité avec de la soude à 70° se teint beaucoup plus foncé que celui qui a été traité à la soude à 80°. Ce dernier a la même nuance qu'un écheveau traité avec de la soude à 35°.

Une seconde série d'essais fut instituée de la manière suivante.

Des écheveaux de coton, identiques à ceux de la première série, furent plongés pendant 48 heures dans des solutions de soude caustique allant de 50° à 80° Tw., lavés à fond et séchés, puis teints avec 0,125 % de benzopurpurine 4B. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
50	3 +	45
55	2 +	50
60	+	55
65	+	60
70	—	65
75	—	70
80	—	75
80	=	55

Ils confirment la conclusion tirée des premiers essais, à savoir que les solutions de soude les plus concentrées agissent moins pour augmenter l'affinité du coton pour le colorant direct que ne le font celles de moindre concentration, bien que le point critique soit situé entre 65° et 70°, tandis que dans la première série il ait été trouvé entre 70° et 75°. Ce léger écart peut provenir des quantités différentes de colorant employé dans les deux séries, ou de la difficulté d'apprécier de faibles variations de nuances, ou du fait qu'un écheveau, traité par une solution très concentrée de soude, se trouve, par suite du lavage même à l'eau, imprégné d'une solution plus faible et partant plus active. Dans quelques cas, il est certain que la soude à 80° n'augmente pas l'affinité pour le colorant substantif dans la même proportion que la soude à 70° : de plus, la concentration qui produit l'effet maximum semble correspondre à une concentration comprise entre 60° et 70° Tw.

Il était intéressant de chercher la relation qui peut exister entre le pouvoir limité qu'a la soude d'augmenter l'affinité du coton pour les colorants directs, sa concentration n'étant pas limitée, et l'idée généralement adoptée que la soude caustique a un pouvoir de mercerisage supérieur à froid qu'à chaud.

Une série d'essais de teinture furent faits avec des écheveaux de coton, plongés respectivement à 20° C. et à 80° C. dans des solutions de soude caustique à 10°, 20°, 30°, 40° et 50° Tw. Après lavage à fond, les écheveaux furent séchés et teints avec 1 % de benzopurpurine 4B.

Le tableau III, où *f* = froid et *c* = chaud, renferme les résultats de ces essais.

TABLEAU III.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
10 c	+	0
10 f	2 +	10 c
20 c	2 +	10 f
30 c	3 +	20 c
20 f	2 +	30 c
40 c	4 +	20 f
30 f	5 +	40 c
50 c	—	30 f
40 f	5 +	50 c
50 f	5 +	40 f

Tandis que la soude à 80° Tw., appliquée chaude, donne une nuance légèrement plus foncée que la soude à 10°, appliquée froide, la soude à 30°, employée chaude, donne une nuance moins foncée que la soude à 20°, employée froide. La différence d'action est plus grande que celle de la concentration de la soude : on a trouvé que la soude à 50° Tw., employée à 80° C., augmente l'affinité du coton pour la matière colorante de la même manière que la soude à 30° Tw. employée froide.

Il se dégage, des observations précédentes, la conclusion que les solutions de soude caustique faibles à 1° ou 2° Tw. augmentent considérablement l'affinité du coton pour les colorants directs. Ce fait est remarquable en ce sens, que l'on fait souvent subir au coton une ébullition en soude caustique de

cette concentration ou d'une force plus grande comme opération préliminaire du blanchiment.

Dans le but de jeter plus de jour sur cette question, on fit une série d'essais, en plongeant deux parties d'écheveaux de coton dans des lessives à 1°, 2°, 3° Tw. à 20° C. et 100 C. pendant 15 minutes, lavant à fond à l'eau froide la première partie, et à l'eau bouillante la seconde, et teignant une troisième partie, non mercerisée, dans le même bain que les deux autres avec 0,25 % de benzopurpurine 4B.

Le tableau IV renferme les résultats de ces essais :

TABLEAU IV.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
1 f	3 +	0
2 f	3 +	1 f
3 f	3 +	2 f
1 c	2 —	1 f
1 c	—	0
2 c	2 +	1 c
2 c	=	0
3 c	+	2 c

On voit que le traitement préalable par un bain bouillant de soude à 2° Tw. n'augmente pas l'affinité du coton pour les colorants directs, tandis que le même bain à froid produit une augmentation considérable d'intensité de la nuance.

On connaît d'autres réactifs chimiques qui produisent sur le coton les mêmes modifications physiques que la soude caustique et accroissent son affinité pour les colorants directs. Des écheveaux de coton blanchi furent plongés pendant le même laps de temps dans des solutions à diverses concentrations de chaque corps, lavés, séchés et teints dans un bain à 3 % de benzopurpurine 4B. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Iodure de baryum et de mercure.

Solut. saturée.	5 +	Solut. saturée 4/1
— 4/1	+	— 3/2
— 3/2	+	— 2/3
— 1/1	+	0

Iodure de potassium.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
2	+	0
5	+	2
10	+	5
20	+	0
40	=	20
75	+	40
105	+	65
Solut. saturée.	+	105

Acide chlorhydrique.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
5	+	0
10	+	5
15	+	10
20	=	15
25	2 +	20
30	+	25
33	+	30

Chlorure de zinc.

Solut. à 2 %	+	0
— 4	+	Solut. à 2 %
— 10	=	— 4
— 30	2 +	— 10
— 50	2 +	— 30
— 70	5 +	— 50

Acide nitrique.

Degré Tw.	Nuance.	Degré Tw.
5	+	0
10	+	5
20	2 +	10
35	2 +	20
50	2 +	35
65	2 +	50
83	10 +	65
100	5 +	83

Ces corps se comportent comme la soude, mais sans que le phénomène présente un maximum d'intensité, puis une décroissance.

On a établi sans conteste que la soude très concentrée accroît moins l'affinité du coton pour les colorants directs que celle de moindre concentration. Il était indiqué de rechercher si d'autres propriétés du coton se trouvent modifiées dans le même sens par ces variations de concentration de la soude. Les essais ont porté sur le *retrait* que subit le coton : avec les solutions étendues de soude, il varie peu, et les mesures sont difficiles à effectuer. On peut arriver pourtant à de bons résultats en plongeant le coton pendant un certain temps dans la soude et en mesurant la longueur de l'écheveau en le rebobinant encore imprégné de soude. Les deux bobinages se faisaient sur une petite machine, où le fil passe entre deux cylindres, dont l'inférieur, de 6 pouces de diamètre environ, est relié à un compteur mécanique, et le supérieur, petit mais lourd, sert à bien exprimer le fil. Les écheveaux de 200 yards de longueur étaient d'un fil blanchi fortement tordu : ils étaient plongés 1/2 heure dans la soude de diverses concentrations. Le tableau VI renferme les résultats des essais.

TABLEAU VI.

Degré Tw.	Longueur finale (yards).	Degré Tw.	Longueur finale (yards).
0	198,0	22	171,3
1	196,4	24	163,1
2	195,7	26	160,3
3	195,6	28	160,0
4	195,5	30	158,2
5	195,2	35	150,2
6	194,2	40	143,7
7	195,7	45	141,0
8	194,2	50	142,2
9	194,0	55	142,7
10	194,2	60	145,3
12	194,5	65	149,2
14	192,7	70	150,3
16	190,4	75	152,8
18	188,7	80	154,2
20	186,8		

On voit que la soude, très étendue à 1° Tw., amène une contraction plus grande de la fibre que l'eau pure à froid. Quand la concentration de la soude augmente, la contraction de la fibre augmente presque d'une manière uniforme jusqu'à 18° ou 20° Tw. A 20°, la contraction augmente d'une manière brusque : cette concentration de la soude est celle même à laquelle correspond une modification appréciable de la fibre, vue au microscope. Au-dessus de 20°, la contraction de la fibre augmente avec la concentration de la fibre, mais plus vite qu'auparavant, et la contraction maxima correspond à 45° : au-delà, la contraction de la fibre diminue constamment jusqu'à 80°. Lorsqu'on imprègne le coton de soude à 80°, on obtient une contraction de la fibre inférieure par exemple à celle que donne la soude à 30°. Mais, si on lave à l'eau, la fibre se trouve pendant un certain temps en contact avec une lessive plus étendue, qui

produit un effet plus considérable, et la contraction est supérieure à celle de la soude à 50°. Si l'on emploie cette dernière et qu'on lave, l'augmentation de contraction de la fibre n'est pas sensible : c'est que dans ce cas la dilution de la soude la rend au contraire moins active. En mercerisant sans tension avec de la soude à 50°, la contraction maxima se passe pendant l'imprégnation à la soude, et, pendant le lavage, il n'y a pas d'effort additionnel exercé sur les guindres ou les pinces de la machine. Les conditions sont autres si l'on emploie de la soude à 75° ou 80° Tw. Une première contraction se produit pendant l'imprégnation en soude, mais pendant le lavage il s'en fait une autre, et c'est à ce moment que les organes de la machine à merceriser subissent le plus grand effort.

Au point de vue de la teinture, l'emploi de soude à 70° ou 80° Tw. tend à rendre la teinture des fils et des pièces inégale, à cause de l'influence plus grande qu'ont, sur l'affinité pour les colorants, les lessives de soude moins concentrées, qui se forment par endroits pendant le lavage à l'eau.

Le maximum d'accroissement de l'affinité du coton pour les colorants substantifs correspond à la soude d'environ 70° Tw., tandis que la contraction maxima de la fibre est produite par la soude à 45°. Ce résultat est dû certainement au phénomène décrit précédemment.

De ces essais, on peut conclure presque certainement que l'accroissement d'affinité du coton pour les colorants, produit par la soude, est en général proportionnel à l'accroissement de contraction de la fibre. Des essais en train portent sur des écheveaux de coton, qui, après traitement à la soude, furent lavés avec des alcools, de manière à éviter l'action des solutions de soude plus étendues. Un cas très particulier de cette proportionnalité est celui où une longueur donnée de fil prend la même quantité de colorant au bain de teinture, que le fil soit mercerisé ou non : la nuance plus foncée de l'écheveau mercerisé serait due uniquement à la répartition de la même quantité de couleur sur une longueur moindre de fil, dans le cas du fil mercerisé. Deux écheveaux de même longueur étant teints séparément dans des bains de colorant identiques, l'un après, l'autre avant mercerisage, le premier bain est plus pâle que le second. La proportionnalité n'a donc pas le caractère spécial et simple mentionné plus haut.

L'examen microscopique du coton présente des difficultés, provenant principalement du haut degré de transparence de la fibre, que le mercerisage exalte encore. La meilleure manière d'examiner la fibre consiste à se servir d'un prisme de Nicol, que l'on munit d'une lame de mica, dont l'épaisseur correspond à un retard de 1/8e de longueur d'onde. On a pu ainsi observer toutes les particularités déjà connues de la fibre du coton, et en plus celle d'une torsion spéciale, dans le sens droit et dans le sens gauche, qui n'avait pas été signalée, et joue un rôle important au point de vue du brillant qu'acquiert le coton par le mercerisage.

Pour étudier cette dernière propriété, quelques fibres de coton floche sont placées sur le porte-objet du microscope, et on examine attentivement les modifications qu'elles subissent quand une goutte de soude caustique entre peu à peu en contact avec elles. Les résultats de ces essais sont résumés et consignés dans le tableau VII.

Tableau VII.

Degré Tw. de la soude.	Action de la soude.
0° à 15°	Pas d'action sensible.
16° à 18°	Déroulement incomplet de la fibre pendant environ une seconde.
20°	Détordage d'abord rapide, puis lent.
26°	Déroulement rapide, puis lent, durant 5 secondes.
35°	Détordage, suivi d'un gonflement de la fibre.
40°	Id.
60° à 80°	Gonflement précédent le détordage.

Ce détordage de la fibre du coton a pour effet, quand le coton est mercerisé à l'état non tendu, de le convertir en un ruban à surface plane, avec des courbures plus ou moins irrégulières et un emmêlement des différentes fibres, qui rend presque impossible à filer le coton mercerisé à l'état non tendu.

Un fait fort important est le gonflement de la fibre qui suit le détordage, quand on emploie de la soude à 40°, tandis que l'ordre des phénomènes est renversé, quand on emploie de la soude plus concentrée que 40°. Comme la soude à 40° Tw. est la plus faible qu'on puisse employer pour merceriser pratiquement, il s'en suit que le brillant du coton est lié aux phénomènes de détordage et de gonflement de la fibre.

Si cette manière de voir est exacte, on doit pouvoir le constater par l'examen microscopique de l'action que produisent les solutions chaudes de soude, car on sait que celles-ci ne mercerisent pas aussi énergiquement que les solutions froides de même concentration. Les résultats des essais faits sur un coton d'Égypte montrèrent que la condition nécessaire pour la production d'un beau brillant est que le détordage de la fibre suive son gonflement, ou que les deux phénomènes soient simultanés : l'infériorité de la soude chaude, par rapport à la soude froide, tient à ce qu'avec la première le déroulement de la fibre précède son gonflement, tandis que le contraire se passe avec la seconde.

On a attribué le brillant donné par le mercerisage à la fibre du coton, au retrait et au gonflement de celle-ci. Mais un nouveau facteur du phénomène est le déroulement des fibres, absolument nécessaire pour l'obtention d'un brillant convenable.

Les auteurs ont examiné, au moyen des mêmes méthodes que précédemment, l'action de divers réactifs sur la fibre du coton.

Mélange de 10 parties de soude à 28° B. et de 1 partie de silicate de soude à 41° B. — Ce mélange donne un brillant inférieur à celui de la soude seule : il empêche le retrait, bien qu'il augmente l'affinité de la fibre pour les colorants. Observées au microscope, les fibres du coton, au contact de ce mélange, commencent à se dérouler rapidement après 5 secondes et sont tout à fait droites après 20 secondes. En même temps il se produit un gonflement, mais moins accentué qu'avec la soude seule. Un écheveau plongé dans le mélange à 20° C., lavé et séché, subit un retrait de 17,4 %. L'écheveau ainsi mercerisé à l'état non tendu a un peu plus de brillant que le coton brut, tandis qu'un écheveau traité de même sous tension acquiert un brillant bien net, mais inférieur à celui que donne la soude seule. Si le détordage de la fibre se fait bien, le gonflement et le retrait sont relativement faibles ; le brillant incomplet est dû au défaut d'ampleur de ces deux derniers facteurs.

Mélange de 2 parties de soude caustique à 38° B. et de 1 partie de glycérine. — Le retrait que subit un écheveau de coton d'Égypte blanchi est de 13,4 %.

Soumis au mélange, sans subir de tension, le coton prend un faible brillant : avec tension, le brillant est plus grand, mais moindre qu'avec la soude seule. Au microscope, on constate que la fibre gonfle très régulièrement, avec un faible déroulement simultané : au bout de 2 minutes, le gonflement va lentement, tandis que le déroulement de la fibre commence à se faire rapidement. L'action totale est moins grande qu'avec la soude seule, mais au bout de 5 minutes environ les fibres paraissent avoir acquis l'aspect du coton mercerisé sous tension. Ce résultat semble provenir du gonflement lent qui a fait disparaître en partie la torsion de la fibre.

Action de l'acide sulfurique. — Du coton d'Égypte blanchi, plongé dans l'acide sulfurique à 114° Tw., lavé et séché, a présenté un retrait de 9,5 %; mais les fibres se trouvaient attaquées et partiellement dissoutes. Un échantillon immergé à l'état tendu présente, après lavage, un accroissement sensible de brillant. Au microscope, on voit les fibres se détordre rapidement, aussitôt qu'elles sont en contact avec l'acide, et en même temps se gonfler et se raccourcir.

Action du chlorure de zinc. — Comme le précédent, ce réactif a été signalé par Mercer comme succédané de la soude. Une solution à 50 %, quand on examine son action au microscope, détord la fibre très faiblement quand elle vient en contact avec elle; puis le détordage s'arrête : il y a en même temps un gonflement lent et un retrait. Un écheveau non tendu avait subi un retrait de 2,3 % sans acquérir de brillant : un écheveau traité sous tension avait acquis un faible brillant.

Action de l'acide phosphorique sirupeux. — Mercer avait également cité le retrait qui se produit dans ce cas. Il ne se passe rien après 1/2 minute de contact : les fibres commencent ensuite à se détordre très lentement, puis à se gonfler.

Action de l'acide nitrique à 83° Tw. — La fibre se déroule très rapidement, mais ne gonfle que lentement et beaucoup moins qu'avec la soude. Le retrait pour le coton non tendu est d'environ 9,5 %. Avec le coton tendu, on obtient un brillant appréciable, mais inférieur à celui que donne la soude, et à peu près égal à celui que donne le mélange de soude et de glycérine.

Action de l'acide chlorhydrique concentré. — Les fibres se détordent rapidement, mais moins qu'avec la soude caustique : il se produit un léger gonflement et un retrait de 1,8 %, sans brillant, pour le coton non tendu : un écheveau traité à l'état tendu acquiert un brillant appréciable.

Action du sulfure de sodium. — Une solution à 30 % donne un retrait de 1,3 %. La fibre, à l'état tendu ou non tendu, acquiert du brillant, mais moins qu'avec la soude. La fibre se détord et gonfle, mais faiblement.

Action des solutions saturées d'iodure de potassium et d'iodure double de mercure et de potassium. — La première produit sur le coton non tendu un retrait de 2,3 % et donne au coton tendu un brillant légèrement supérieur. Il en est de même avec la seconde solution. On ne constate pas au microscope de détordage de la fibre, et il ne se fait qu'un léger gonflement.

Action de la solution saturée d'iodure de mercure et de baryum. — Cette solution produit, comme retrait et augmentation de résistance à la rupture, le même effet que la soude caustique à 65° Tw. Au microscope, on ne constate pas de détordage de la fibre, mais un fort gonflement et un grand retrait. Un écheveau traité à l'état tendu acquiert un faible brillant.

Les acides *formique* et *acétique* glacial, non plus que l'*ammoniaque*, n'ont manifesté au microscope d'action sur la fibre.

En résumé, les liquides qui produisent un détordage rapide, un gonflement considérable et un fort retrait de la fibre (comme la soude caustique, seule ou en mélange avec le silicate de soude et la glycérine, l'acide nitrique) sont ceux qui donnent, avec le coton sous tension, un beau brillant. La coexistence des trois facteurs est nécessaire pour arriver à ce résultat. Par exemple le sulfure de sodium et l'acide chlorhydrique produisent un déroulement rapide de la fibre, mais un gonflement et un retrait faibles : aussi le brillant obtenu avec eux sur coton tendu n'est-il pas considérable. De même, l'iodure double de mercure et de baryum donne lieu à beaucoup de gonflement et de retrait de la fibre, mais celle-ci ne se détord pas : le brillant du coton tendu est défectueux. Le chlorure de zinc, l'iodure de potassium, l'iodure double de potassium et de mercure n'amènent pas de détordage, mais seulement un gonflement et un retrait faibles : ils ne donnent qu'un brillant faible sur coton tendu.

Une preuve convaincante de la nécessité que les trois facteurs coexistent se trouve dans les expériences suivantes : un écheveau de 66 centimètres de long, de coton d'Égypte écru, ayant un coefficient de rupture de 417,4 ± 2,1 gram. a été plongé dans la soude caustique à 65° Tw.; après lavage et séchage, il s'était contracté à 44,8 centim., et le coefficient de rupture était passé à 526,3 ± 3,8 gram. Un écheveau identique plongé dans une solution saturée d'iodure de mercure et de baryum, lavé et séché, avait pour longueur 48,9 centim., et le coefficient de rupture était devenu 526,6 ± 3,3 gram. Le retrait et l'augmentation de résistance à la rupture sont presque les mêmes dans les deux cas, et on peut admettre que le gonflement et le retrait sont identiques. La seule différence consiste dans le détordage rapide avec la soude, tandis qu'il ne semble pas se produire du tout avec le sel de mercure et de baryum. Aussi le brillant obtenu sur un écheveau tendu avec la soude est très beau, tandis qu'il existe à peine avec l'iodure de mercure et de baryum.

On sait que, quand le coton a été mercerisé sans tension, la fibre présente l'aspect d'une tige à surface parfaitement unie : le canal central est presque complétement bouché, et la fibre a des courbures plus ou moins brusques, mais ne présente pas les plis ou les raies signalées par M. Lange.

Si l'on examine au microscope une fibre de coton brut, tendue et fixée à ses deux extrémités au moyen d'un peu de cire, on la voit, sous l'action de la soude à 65° Tw., se resserrer et gonfler, sans qu'elle se déroule sensiblement. Ce phénomène ne se produit que plus tard quand la fibre s'est arrondie, a gonflé et a pris l'aspect parcheminé. On a vu plus haut qu'avec des liqueurs suffisamment concentrées pour merceriser, la fibre gonfle d'abord et se déroule ensuite ou en même temps qu'elle gonfle.

Une partie de la fibre, fixée à ses deux extrémités, se tord par suite du détordage d'une autre de ses parties : une autre fraction se tord peut-être en sens inverse de la première, grâce à ce qu'une autre partie de la fibre abandonne sa torsion naturelle. Cette action se produit jusqu'à ce que la torsion primitive naturelle de la fibre ait été plus ou moins remplacée par le second genre de torsion, produit par le détordage antérieur. La fibre mercerisée sous tension se présente sous l'aspect d'une tige droite parcheminée,

sur laquelle on peut voir une série de sinuosités en spirale : en lavant et séchant la fibre, on voit qu'elle conserve cet aspect. Le ruban plissé qui constitue la fibre du coton brut est transformé en une tige droite de section presque circulaire, qui porte à sa surface une série de spirales en relief. Les surfaces arrondies de ces bords relevés sont parfaitement unies et réfléchissent la lumière de la même manière que le ferait un tire-bouchon bien poli, et c'est à leur présence, — car ils existent dans la fibre naturelle, — qu'est dû le brillant du coton mercerisé sous tension.

La section transversale de la fibre mercerisée sous tension devra donc être moins près de la forme circulaire que celle du coton mercerisé sans tension. On constate, en effet, que la première a un contour grossièrement polygonal. R.

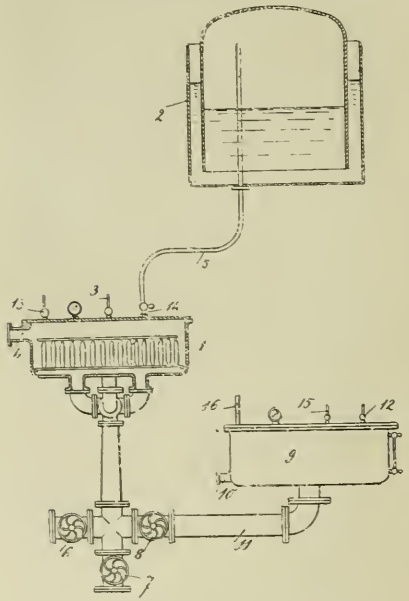
REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

TEINTURE. — **Nouveaux procédés et appareillage pour teindre dans une atmosphère appropriée** (*H. Lhuillier*) (B. F. 338113, 12 déc. 1903-9 mai 1904).

Pour éviter l'action de l'air dans certaines teintures, comme celles des colorants soufrés, on met les appareils à teindre en communication avec un gazogène rempli d'un gaz inerte.

La cuve à teindre est indiquée en 1. Sur le dessin la cuve est indiquée pour teindre en bobines les broches perforées et plantées sur un plateau perforé, mais elle peut encore avoir toute autre disposition



Appareil pour teindre en atmosphère inerte.

appropriée aux matières à traiter. Cette cuve est mise en communication par une conduite 5 avec un récipient ou gazogène 2 contenant ou pouvant produire une atmosphère spéciale en vue des opérations de teinture ; ce récipient peut être métallique ou en caoutchouc et le gaz, ou le mélange de gaz, peut se trouver à des pressions variables. Pour les colorants soufrés, le gaz d'éclairage convient très bien pour produire une atmosphère inerte, et alors on peut supprimer le récipient 2 et se servir d'une conduite de gaz d'éclairage qui l'amène dans la partie supérieure de la cuve 1.

La cuve 1 porte sur le couvercle une tubulure 3 pour l'échappement de l'air, une tubulure 13 pour l'introduction de la vapeur et une tubulure 14 pour l'arrivée du gaz par le conduit 5. Sur la paroi de la cuve est un trop-plein 4 avec robinet, et sur les branchements partant du fond on a un robinet 6 établissant la communication avec une pompe ou pression d'eau quelconque pour les lavages, un robinet de vidange 7 et un robinet 8 pour la communication avec le réservoir de teinture 9.

Le réservoir 9 sert à préparer le bain de teinture, à le lancer dans la cuve 1 à travers la matière à teindre et à le recueillir au besoin pour le reponchonner.

Le bain étant chauffé dans le réservoir 9, et le robinet 8 étant fermé, la vapeur peut chasser l'air par la tubulure 12, puis ouvrant sur le robinet 8 et fermant la tubulure 12, la vapeur pousse le bain à travers la matière dans la cuve 1, dont l'air peut être complètement chassé avec un peu de vapeur. On fait ensuite arriver le gaz du gazogène 2 pour occuper la partie supérieure de la cuve 1 et exercer une pression pour faire retourner le liquide de 1 dans 9. Si la pression du gaz n'était pas suffisante, on pourrait faire le refoulement par la vapeur. Les mêmes opérations peuvent être répétées dans le même ordre autant de fois que le demandera la teinture, à savoir : passage du bain de 9 en 1 par pression de vapeur en 9, puis, la tubulure 13 étant fermée, condensation partielle de la vapeur en 9 et diminution de la pression, d'autre part augmentation de la pression du gaz dans la cuve 1 avec au besoin envoi d'un peu de vapeur pour refouler le bain. Après le dernier refoulement, le bain est conservé dans le réservoir 9 pour être utilisé après renforcement pour les opérations suivantes, le robinet 8 étant fermé.

On procède ensuite pour les colorants soufrés à un rinçage abondant et continu avec de l'eau envoyée par le robinet 6 au moyen d'une pompe ou autrement, et l'eau s'écoule par le trop-plein 4.

Pour certaines teintures comme les indigos ou similaires, on opérera la teinture en présence de gaz inertes, comme le gaz d'éclairage, et ensuite on substituera au gaz d'éclairage de l'oxygène comprimé pour opérer l'oxydation.

ERRATA

N° 88, page 106 et échantillon n° 52, au lieu de :

BLEU FONCÉ THIOGÈNE 3FC ET 3F,

lire :

BLEU FONCÉ THIOGÈNE *BT*.

N° 89, page 160, *Traité des apprêts*, de M. Depierre, ligne 32, au lieu de : *Prix : 36 fr.*, lire : *Prix : 40 fr.*

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 92. — Tome VIII — 1er août 1904

LA GALLOBROMINE : MATIÈRE COLORANTE DÉRIVÉE DE L'ACIDE DIBROMOGALLIQUE

Par M. P. SISLEY.

Il y a une dizaine d'années, à la suite de recherches inédites sur l'hématéine bromée, j'avais été amené à supposer l'existence de groupements méthyléniques dans la constitution de cette couleur.

J'obtins, par l'action du formol sur la pyrocatéchine bromée, l'acide bromoprotocatéchique, le tribromopyrogallol, l'acide dibromogallique et l'acide monobromopyrogallol carboné, des matières colorantes teignant les mordants métalliques en nuances qui présentent de grandes analogies avec le campêche, ainsi qu'en fait foi un pli cacheté déposé au greffe du tribunal des prud'hommes de Lyon, le 5 février 1895.

Le produit le plus intéressant était obtenu en faisant réagir la formaldéhyde sur l'acide dibromogallique, en présence d'un acide minéral : le colorant obtenu que j'appelai *gallobromine*, teignait les mordants métalliques en nuances analogues au campêche, résistant au savon bouillant.

Des essais de fabrication industrielles furent entrepris en collaboration avec la maison Durand et Huguenin et leur chimiste aux recherches, M. Brack. Le prix de revient trop élevé de la couleur s'opposa à son application industrielle.

Les essais que je fis à cette époque pour arriver à déterminer la constitution de la gallobromine me conduisirent à supposer que j'avais affaire à un dérivé pyronique bromé, mais je ne poussais pas plus loin mes recherches.

La publication, en 1898, d'un travail très intéressant de Mœhlau, paru dans la *Revue générale des Matières colorantes*, sur la préparation de la trioxyfluorone dicarboxylée (1), m'engagea à reprendre l'étude de ma couleur.

(1) *R. G. M. C.*, t. II, 1898, p. 129.

Préparation de la gallobromine.

50 p. d'acide dibromogallique.
300 — d'alcool.
30 — d'aldéhyde formique 40 %.
300 — d'acide sulfurique 98 %.

Dissoudre l'acide dibromogallique dans l'alcool, ajouter en une fois l'aldéhyde formique et dans ce mélange faire couler peu à peu l'acide sulfurique, en agitant constamment. Il y a dégagement d'acide carbonique et de vapeurs de brome ; la chaleur de la réaction suffit pour la terminer. On laisse au repos douze heures, puis on verse le produit de la réaction dans l'eau. La couleur formée se précipite, est filtrée, lavée à fond et séchée ; le rendement est d'environ 50 % de l'acide dibromogallique employé.

La couleur brute ainsi obtenue est une poudre cristalline brun noir. Pour la purifier, on la dissout dans un alcali, carbonate de soude, et on la précipite par l'acide acétique ; la couleur filtrée, lavée et séchée à l'air, n'est pas encore dans un état de pureté suffisant pour l'analyse, car l'expérience m'a démontré que la couleur principale, dérivée de l'acide dibromogallique, était souillée par une autre couleur de nuance plus rougeâtre et plus terne, dérivant du dibromopyrogallol qui se forme par suite de la décomposition de l'acide dibromogallique sous l'influence de la chaleur dégagée par la réaction.

Pour purifier la gallobromine, on la transforme en dérivé acétylé par ébullition pendant quatre heures au refrigérant à reflux avec cinq fois son poids d'anhydride acétique et son poids d'acétate de sodium fondu. Le produit de la réaction est versé dans l'eau ; il se précipite une masse visqueuse qui ne tarde pas à se transformer en une poudre cristalline jaune clair. Le produit recueilli sur filtre est lavé à l'eau distillée, séché

et traité par l'alcool bouillant, qui dissout le dérivé acétylé du colorant engendré avec le dibromopyrogallol et laisse à peu près insoluble le dérivé acétylé de la gallobromine.

Pour obtenir la gallobromine à l'état de pureté, on saponifie le dérivé acétylé : 50 gr. de dérivé acétylé sont chauffés 10 minutes au réfrigérant à reflux avec 500 c. c. d'alcool à 45° et 40 gr. de soude caustique à 36° B.

On précipite par 60 c. c. d'acide chlorhydrique et recueille le précipité de gallobromine, qui, lavé et séché, se présente sous forme d'une poudre brun foncé, presque insoluble dans l'eau, soluble en rouge vineux dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, l'éther acétique, l'alcool amylique. Elle se dissout facilement dans les alcalis et carbonates alcalins, en donnant des sels solubles dans l'eau en violet bleu ; le sel de soude est précipité en bleu par un excès de carbonate alcalin et peut être ainsi isolé.

Cette matière colorante teint les mordants métalliques en nuances très voisines de celles que donne le campêche ;

Les mordants de fer, en noir bleuté ;

Les mordants de chrome, en nuance prune bleutée ;

Les mordants d'alumine, en rouge vineux.

Ces nuances résistent mieux que le campêche à un bain de savon bouillant à 5 gr. par litre.

Elles possèdent la résistance au savon et aux acides de la naphtazarine, mais sont assez fugaces à la lumière.

La gallobromine pure, séchée à 100°, donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé p. $C^{14}H^{8}O^{9}Br^{2}$.
C...	36,35 %	35,12 %
H	1,30	1,17
Br..	30,25	31,49

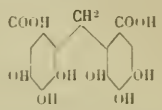
Traitée à l'ébullition par un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique cristallisable, la gallobromine se transforme en un dérivé diacétylé, qui est une matière colorante rouge, possédant le dichroïsme caractéristique des monooxyfluorones. Ce dérivé acétyle est difficile à isoler à l'état de pureté, car il est très aisément saponifié : il teint à tiède la soie en rouge vineux possédant un léger dichroïsme.

Par acétylation complète, la gallobromine donne un dérivé tétracétyle qui se présente sous forme d'une poudre jaune clair insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, et la plupart des dissolvants se carbonisant sans fondre à 245°. Elle donne à l'analyse $C^{22}H^{16}Br^{2}O^{9}$.

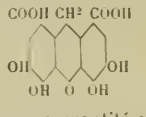
	Trouvé.	Calculé.
Br...	25,30 %	26,89 %
$(C^{2}H^{3}O)$.....	28,20	28,90

Nous avons vu que ce dérivé acétylé se laisse facilement saponifier, en régénérant la matière colorante inaltérée.

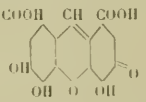
Mélangée à un grand excès de poudre de zinc et chauffée dans un tube à analyse dans un courant d'hydrogène, la gallobromine donne une petite proportion de xanthène (oxyde de méthylène diphényle). Ces propriétés de la gallobromine m'ont engagé à rechercher si ma couleur ne serait pas un dérivé bromé de la trioxyfluorone dicarboxylée découverte ultérieurement par Moehlau. Cette matière colorante se prépare en chauffant à 70°, avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide méthylène-digallique, peu soluble dans l'eau de Moehlau. Cet acide, qui répond probablement à la formule :



donne ainsi un dérivé xanthénique, par déshydratation :



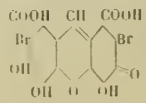
lequel, traité par une quantité calculée d'acide azoto-sulfurique, donne directement la matière colorante, que l'on isole par hydratation de l'acide sulfurique :



Avec quelque précaution on obtient facilement un rendement de 65 % de trioxyfluorone dicarboxylée. Cette matière colorante teint les mordants métalliques en nuances plus bleues et possède un pouvoir tinctorial un peu moins intense que la gallobromine.

J'ai réussi à effectuer la synthèse de la gallobromine, en bromant dans l'acide acétique cristallisable la trioxyfluorone dicarboxylée de Moehlau. La bromuration se fait lentement à l'ébullition, et la matière colorante obtenue et ses dérivés possèdent toutes les propriétés de la gallobromine.

Cette matière colorante est donc la trioxyfluorone dicarboxylée dibromée :



et la réaction qui lui donne naissance peut être exprimée par la formule :

$$C^{21}H^{4}Br^{2}O^{8} + CH^{2}O = C^{15}H^{6}Br^{2}O^{8} + Br^{2} + 2H^{2}O.$$

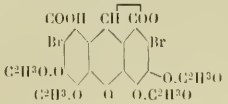
En même temps que cette couleur, il se forme, comme je l'ai déjà indiqué, une autre matière colorante de nuance moins pure, provenant de la condensation de la formaldéhyde avec le dibromopyrogallol, qui résulte de la décomposition de l'acide dibromogallique sous l'influence

de la chaleur de la réaction. Cette couleur, que je n'ai pas étudiée spécialement, est vraisemblablement de la trioxyfluorone dibromée, formée en vertu de l'équation.

$$(C^{13}H^{8}Br^{2}O^{5})^{2} + CH^{2}O = C^{13}H^{6}Br^{2}O^{5} + Br^{2} + 2H^{2}O + 2CO^{2}$$

La constitution de la gallobromine démontre que les oxyfluorones renfermant deux hydroxyles en ortho teignent les mordants métalliques; d'autre part, l'introduction du brome exalte, comme pour les phtaléines, le pouvoir tinctorial et enfin la présence des deux hydroxyles en ortho annihile la fluorescence, en poussant la nuance vers le bleu. Cette fluorescence reparaît si on éthérifie deux des groupements OH. Ce fait est à rapprocher de ce qui se passe avec la galléine (phtaléine pyrogallique), dont on avait contesté la constitution fluoranique à cause de cette absence de fluorescence.

Enfin l'acétylation complète donne un dérivé tétracétylé qui n'est plus une matière colorante et qui, par suite, ne doit plus posséder la structure quinonique, et qui, étant donné ce qui se forme avec l'aurine et la trioxyfluorone dicarboxylée, répond probablement à la formule :



(Travail effectué au Laboratoire d'essais et de recherches de MM. Vulliod, Ancel et Cie, teinturiers à Lyon.)

SUR LE FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL DE BLANCHIMENT AU LARGE « RIGAMONTI ET TAGLIANI » ET LE NOUVEAU SYSTÈME PROPOSÉ PAR M. MUNTADAS Y ROVIRA

Par M. G. RIGAMONTI.

L'article que M. Muntadas y Rovira a publié sur son système de blanchiment au large dans le n° 90 de la *Revue générale des Matières colorantes*, contient plusieurs affirmations qui demandent à être discutées, et nous tenons, avant tout, à établir que ce n'est pas une mesquine question de rivalité qui nous pousse à écrire ces lignes, mais bien le désir de contribuer à faire de la lumière sur la question même du blanchiment au large, question qui, maintenant, intéresse au plus haut point les industriels de la partie.

Pour l'appareil Rigamonti et Tagliani, nous nous référons aux publications qui ont paru avant ce jour, ailleurs et dans cette revue même, et nous ajouterons seulement qu'après le petit appareil d'essai nous en avons construit un second plus grand, qui fonctionne depuis plusieurs mois à notre entière satisfaction, et nous a donné des résultats économiques réels bien au-dessus de notre attente.

Quant à l'appareil Muntadas y Rovira, il vaut la peine de rappeler ses caractéristiques, qui sont les suivantes :

1° Succession de plusieurs chambres séparées par des clôtures hydrauliques et à pressions qui vont successivement en augmentant ;

2° Mouvement de la lessive dans un sens opposé à la marche du tissu ;

3° Lavage à l'eau chaude dans la machine même par un mouvement de l'eau de lavage en sens contraire de la marche du tissu.

Nous ignorons si l'appareil Muntadas y Rovira, tel qu'il est proposé maintenant, a été précédé par des appareils d'essai et quels en ont été les résultats. Toutefois, étant donnée l'expérience que nous avons faite sur nos deux appareils, il nous est facile de prévoir que le nouvel appareil Muntadas y Rovira est destiné à procurer une désillusion très grave. Il est, en effet, fondé sur deux préjugés et sur quelques erreurs que l'auteur même apercevra aussitôt qu'il cherchera à faire fonctionner son appareil et que nous allons énoncer.

Premier préjugé. — L'auteur croit nécessaire pour le blanchiment au large une haute pression (ou température), et, dans le commencement, il se proposait d'atteindre 2 ou 3 atmosphères. Il est probable qu'une première étude de la partie constructive l'aura convaincu que, pour atteindre une telle pression, il faut recourir à des dispositions très coûteuses et peu pratiques, car dans les publications successives il est allé en diminuant, et, dans son dernier article, l'auteur admet comme suffisante une pression de 1 atmosphère. Nous irons plus loin, et nous affirmerons que même une telle pression est superflue. En effet, si une pression élevée est utile dans les appareils communs en corde, c'est parce qu'elle y agit surtout dans le sens de corriger un défaut propre à ces chaudières elles-mêmes, tandis que, dans les appareils au large où le tissu reçoit un traitement uniforme dans toute son extension, il suffit d'un peu plus de 100° pour obtenir le maximum d'efficacité que l'on puisse désirer. Nous pouvons en donner une preuve des plus probantes : le grand appareil Rigamonti et Tagliani que nous avons construit dernièrement peut atteindre une pression de 1 demi-atmosphère environ (108-110° C.) : et nous avions prévu le cas d'ar-

river, par des modifications successives, à 1 atmosphère environ. Après une période de fonctionnement assez longue, nous nous sommes convaincus qu'il ne vaut pas même la peine d'atteindre la demi-atmosphère et qu'une pression de 2 à 3/10 d'atmosphère est plus que suffisante : nous nous y sommes donc arrêtés, et ceux qui ont pu voir les résultats obtenus avec ce grand appareil savent parfaitement que non seulement ils ne sont pas inférieurs, mais qu'ils sont de beaucoup supérieurs aux résultats obtenus avec les autoclaves de tous les systèmes, y compris ceux à une pression de plusieurs atmosphères.

Deuxième préjugé. — L'auteur donne une grande importance au mouvement de la lessive dans un sens opposé à la marche du tissu, c'est-à-dire à ce que les Allemands appellent *Gegenstromprinzip*, et il en est tellement convaincu qu'il arrive à prévoir une économie de soude du 50 % et à proposer naturellement, en le croyant rationel, un système suivant lequel on déchargerait continuellement la lessive « épuisée » à l'entrée du tissu, tandis que le tissu, pour son compte, transporterait continuellement aussi de la lessive fraîche, c'est-à-dire presque pas utilisée. Nous sommes en mesure d'avertir M. Muntadas y Rovira de l'erreur dans laquelle il est tombé, erreur que nous avouons avoir commise aussi avant de construire notre première machine. Sa proposition donc aurait une valeur réelle seulement s'il était nécessaire de décharger de la lessive pendant la cuisson : mais cela n'est pas, et nous avons atteint la consommation minime de soude et le maximum de l'efficacité sans verser de la machine la plus petite goutte de lessive. La quantité de liquide que le tissu cuit, bien que fortement pressé, emporte en sortant de la machine, suffit à enlever toutes les impuretés que le tissu écru entraîne en entrant. En d'autres mots, il s'établit une condition de régime telle que l'on atteint une parfaite uniformité d'efficacité sans verser de la machine, — il convient de le répéter, — la plus petite goutte de lessive. C'est là la condition idéale du maximum de l'économie, c'est là la méthode que nous avons suivie et qui nous a permis de réduire la consommation de la soude à une quantité si minime que nous n'osions pas espérer.

Le principe de l'économie maxima correspondante à l'emploi total de la soude, peut facilement se démontrer par le calcul, mais nous trouvons qu'il est inutile de reproduire ce calcul après que le principe a été pleinement confirmé par la pratique.

L'erreur donc du raisonnement de M. Muntadas y Rovira en ce qui touche à son *Gegenstromprinzip* dépend principalement de ce qu'il a pensé que dans l'appareil Rigamonti et Tagliani « la lessive ne doit tarder à se charger des impuretés que le tissu y introduit » sans réfléchir que, si le tissu les introduit, il les sort dans les mêmes proportions après une période initiale assez courte.

Ce principe erroné a été exprimé par M. Muntadas y Rovira dans un article paru le 1er septembre 1903, dans la *Revue générale des Matières colorantes*, et c'est sur ce principe qu'il a fondé le calcul d'économie de soude qu'il compte obtenir. Or nous pouvons le détromper très facilement : il est bien vrai que le blanchiment au large offre le moyen de réduire énormément la consommation de la soude, mais ce n'est pas par effet du mouvement de la lessive dans un sens plutôt que dans un autre, si bien que par d'autres conditions que le traitement au large (nous parlons au point de vue général) présente en comparaison du traitement en corde, conditions que, si nous ne nous trompons pas, M. Muntadas y Rovira ne connaît pas encore et qu'il connaîtra seulement lorsqu'il aura, comme nous l'avons, une expérience suffisante de ce procédé de blanchiment, qui sera sans doute (laissant de côté le détail de la machine construite d'une façon ou d'une autre) le procédé de l'avenir.

***

Comme nous l'avons dit au commencement de cet article, ce qui nous pousse à écrire, c'est uniquement le désir d'établir, sur le blanchiment au large, des principes rationnels tels qu'ils résultent pour nous d'une assez longue expérience. Nous allons exposer ces principes sans le moindre parti pris :

En faisant abstraction du système, de la forme et de la construction, un appareil de blanchiment au large doit répondre aux conditions suivantes :

1° Avoir une capacité maxima de tissu par rapport à ses dimensions;

2° Permettre un contact intime du tissu et de la lessive, soit en faisant circuler cette dernière, soit de toute autre façon ;

3° Permettre une marche réellement continue du tissu;

4° Être simple autant que possible dans sa construction et dans son fonctionnement.

L'importance de la première condition est facile à démontrer. Étant donné un temps t de cuisson (que l'on calcule indispensable pour obtenir un certain degré de blanchiment) et la capacité M de l'appareil en mètres de tissu, la production p de l'appareil (toujours en mètres et dans l'unité de temps) résultera de la formule :

$$p = \frac{M}{t}$$

C'est élémentaire, mais il est bon de l'établir : la production d'un appareil continu est directement en rapport avec sa capacité.

L'importance de la deuxième condition est tellement évidente que ce n'est pas la peine de la démontrer : nous ajouterons seulement que,

dans la pratique, elle se révèle davantage qu'on ne pourrait le penser à première vue.

Sur l'importance de la troisième condition, il convient au contraire de faire quelques réflexions. Par *continuité*, on ne doit pas entendre seulement une marche ininterrompue, mais aussi un traitement uniforme : c'est-à-dire qu'il y a continuité, dans le vrai sens du mot, seulement lorsque le tissu, du premier au dernier mètre d'un nombre de pièces quelconque, vient à passer par les mêmes points de la machine et supporte le même traitement.

Pour la quatrième condition enfin, toute démonstration est superflue : simplicité veut dire solidité d'un côté et facilité de travail de l'autre. Si l'on pense aux conditions spéciales de fonctionnement d'un appareil à blanchir, on comprendra aisément la nécessité d'une simplicité de construction extrême.

Voilà donc les conditions auxquelles un appareil continu de blanchiment au large doit répondre tout indépendamment du système de marche du tissu.

*
* *

Revenons maintenant à l'examen de l'appareil de M. Muntadas y Rovira, et voyons s'il répond aux conditions ci-dessus :

M. Muntadas y Rovira, dans son article, dit que « la seule disposition qu'on puisse adopter pour emmagasiner une grande quantité de tissu est de l'enrouler ». Nous pensons que cette affirmation de M. Muntadas y Rovira est simplement l'effet d'une distraction. La disposition étudiée par lui n'est certainement pas la plus indiquée pour contenir beaucoup de tissu dans un espace limité : un appareil Rigamonti et Tagliani de longueur égale à celui de Muntadas y Rovira contiendrait une quantité de tissu d'au moins 50 % plus grande. Il suffit, d'ailleurs, d'observer combien d'espace est perdu dans l'appareil Muntadas y Rovira pour être convaincu de l'erreur dans laquelle l'auteur est tombé par son affirmation.

La seconde condition aussi, le contact intime entre la lessive et le tissu, manque dans l'appareil Muntadas y Rovira. En effet, l'enroulement se fait en dehors du liquide, et le tissu, pendant la presque totalité du temps de cuisson, est soumis à une vaporisation, mais non pas au lessivage.

La continuité de l'opération, dans le sens que nous avons indiqué plus haut, manque aussi dans l'appareil Muntadas y Rovira, car le tissu qui vient à se trouver à la circonférence du rouleau ne peut manquer de recevoir un traitement différent de celui qui se trouve au centre.

Enfin, en ce qui regarde la simplicité de construction et de fonctionnement, tout le monde voit que c'est là, la dernière des qualités de l'appareil Muntadas y Rovira. Il a jusqu'à seize colonnes à fermeture hydraulique : or ceux qui connaissent, comme nous, les inconvénients produits dans la pratique par une seule de ces fermetures, doivent être surpris de voir que l'on puisse sérieusement penser construire un appareil aussi compliqué que celui proposé par M. Muntadas y Rovira. Dans l'appareil Rigamonti et Tagliani, il existe une seule fermeture hydraulique, et nous avons dû étudier des dispositions spéciales pour remédier aux inconvénients qu'elle produisait, dispositions qu'il est facile d'appliquer une fois, mais non pas seize fois dans la même machine.

Il nous reste à éclaircir encore un point, celui de la puissance de la machine.

M. Muntadas y Rovira dit : « Avec l'appareil de Jackson, on n'arrive à produire que 200 pièces de 10 k. par jour et avec l'appareil de Rigamonti et Tagliani on produit beaucoup moins encore. » Nous ignorons où M. Muntadas y Rovira a puisé ces informations, mais certainement ce n'est pas auprès de personnes bien renseignées. Nous ne pouvons rien affirmer touchant l'appareil Jackson, n'ayant pas de données précises, mais pour ce qui est de notre appareil grand type (qui est le type normal), nous pouvons dire qu'il produit par heure, suivant les articles, de 40 à 50 pièces de 125 mètres double largeur, du poids de 25 à 40 k. par 100 mètres, c'est-à-dire que, pour 10 heures de travail effectif, on obtient une production de 50 000 à 75 000 mètres de tissu, d'un poids de 125 000 à 300 000 k. production qui est bien au-dessus de celle que M. Muntadas y Rovira croit pouvoir obtenir avec son appareil, en supposant qu'il parvienne à vaincre les difficultés pratiques de son système, qui ne sont pas à dédaigner. Une telle production est obtenue avec un appareil Rigamonti et Tagliani d'une longueur d'un peu plus d'un tiers de l'appareil Muntadas y Rovira : si l'on construisait un appareil Rigamonti et Tagliani de la même longueur de l'appareil Muntadas y Rovira (et nous nous garderons bien de le faire), la production pourrait atteindre un chiffre étourdissant.

*
* *

Nous devons maintenant faire une dernière observation touchant la consommation de produits chimiques. La quantité de soude que M. Muntadas y Rovira se propose de consommer par 100 k. de coton ne donnera qu'une lessive d'une densité absolument insuffisante en appliquant son système de verser continuellement la soude épuisée : toutefois la consommation prévue par lui est encore plus forte que celle que nous avons effectivement, tout en obtenant des résultats splendides. Nous divisons en effet notre production en deux catégories de tissus : l'une est celle des tissus qui ne demandent pas à être blanchis à fond, comme les flanelles et les articles similaires ; l'autre est celle des tissus qui demandent un blanchiment parfait. Pour les premiers, nous employons la soude à

1°,5 B. et pour les seconds la soude à 3° B. Puisque nous n'employons que la lessive transportée par le tissu fortement exprimé à la sortie de la machine, la consommation est toujours de 100 k. de lessive par 100 k. de coton : nous avons donc une consommation de soude qui va de 1 à 2 k. par 100 k. de coton avec une moyenne de 1 k. 1/2. C'est donc une consommation de 25 % en moins de celle que M. Muntadas y Rovira pense atteindre, et 60 % inférieure à celle qu'on a dans la cuve de Mather et Platt.

LE BLANCHIMENT AU LARGE DES TISSUS. — LE BREVET MATHESIUS

Par M. MUNTADAS Y ROVIRA.

Dans le brevet de Mathesius, dont l'extrait a été publié par la *Revue générale des Matières colorantes* dans le numéro du 1er janvier 1904, pages 26 et 27, il y a, d'après son auteur, deux caractéristiques importantes :

1° Le fait d'isoler l'*appareil à lessiver proprement dit* par un appareil de lessivage préalable, comportant une série de colonnes liquides se faisant suite (lignes 57 à 62 de la première page du brevet français, *in extenso*) ;

2° Le deuxième point de l'invention, qui est subordonné au premier, porte sur le mode de traitement spécial des tissus dans l'*appareil à lessiver proprement dit*. Pour permettre d'obtenir un appareil à lessiver occupant un emplacement aussi restreint que possible, les tissus, maintenus au large *dans l'appareil de lessivage préliminaire*, sont tordus en corde dès qu'ils le quittent, par suite de leur passage à travers des anneaux disposés à cet effet; après quoi, ils traversent côte à côte un grand nombre de fois, et en courant sur les divers cylindres, le liquide de blanchiment concentré contenu dans l'appareil; il en résulte que, *pendant une période de dix à vingt minutes* les cordes sont exposées à l'action des lessives concentrées, à l'action d'une haute température, et à celle de la vapeur sous haute tension (lignes 1 à 20 de la seconde page dudit brevet français, *in extenso*).

Nous croyons que le premier point *n'est pas brevetable*.

Cette branche liquide multiple, avec laquelle on veut isoler l'*appareil de lessivage proprement dit*, par rapport à l'atmosphère, repose exactement sur le principe du manomètre liquide à branches multiples déjà bien connu.

Si la fermeture hydraulique simple, qui a été appliquée la première fois dans l'appareil d'Edmeston et qui est l'application du principe du manomètre à air libre, à branche unique, n'a jamais été considérée comme brevetable, et cette fermeture a été employée dans plusieurs appareils après celui d'Edmeston, il n'y a pas de motif pour considérer comme brevetable la fermeture multiple en elle-même, puisqu'elle représente un manomètre à air libre à branches multiples, connu antérieurement. Parmi les différents ouvrages où on trouve sa description, on peut citer la *Mécanique appliquée* de Pascal Dulos, bien connue en France, et où on lit :

« Pour réduire la hauteur du manomètre à air libre, on a proposé une disposition qui n'a pas été longtemps employée. Cette disposition consiste à replier le tube plusieurs fois sur lui-même... On forme ainsi une série de tubes en U renfermant partiellement du mercure et dont la première branche communique avec la chaudière... Il sera facile d'établir qu'au moyen de ce tube la pression dans la chaudière, estimée en colonne de mercure, est égale à la somme des nivellations dans les branches du tube. » (IVe partie, pages 419 et 420. Paris, 1891, Gauthier-Villars.)

Si on doit rejeter comme principe non brevetable en lui-même le fractionnement de la colonne liquide, nous admettrons volontiers, ce point respecté, que l'appareil de Mathesius se trouve dans de meilleures conditions de température que ceux à une colonne unique : mais jamais nous ne serons d'accord avec l'auteur pour attribuer aux 20° C. d'augmentation de chaleur qu'il obtient ainsi (sur l'appareil de Rigamonti et Tagliani, par exemple, dans lequel on arrive à atteindre facilement 115°), les effets exagérés que Mathesius signale, pour achever le blanchiment en 10 ou 20 minutes.

Le deuxième point de l'invention présente encore d'autres points très discutables, comme quand il dit que le tissu, passé au large dans l'appareil de lessivage préalable, est tordu en corde pour venir occuper moins de place dans l'appareil de blanchiment proprement dit, et que le blanchiment en boyaux est plus favorable que le blanchiment au large, idées, du reste, critiquables et qui sont en contradiction avec les opinions de tous les hommes de science qui ont étudié le blanchiment.

Relativement à la première idée, c'est-à-dire à la place occupée par l'appareil; on prendra pour type l'appareil de Rigamonti et Tagliani par exemple, dont la capacité arrive facilement à 3000 mètres, et on calculera les dimensions qu'il faut donner à l'appareil de Mathesius pour atteindre la même capacité.

En adoptant la forme de chaudière ronde pour la chambre à lessiver, avec un diamètre de $2^m,40$, qui est le diamètre de mon appareil, et même en y plaçant trois clapots côte à côte, la longueur du tissu par chaque passage entre cheville et cheville sera de $1^m,44 + 0^m,60 + 1^m,44 + 0^m,30 = 3^m,78$ répétés trois fois, c'est-à-dire $11^m,34$.

Dans la coupe transversale, il ne sera pas prudent de placer les chevilles à une distance moindre de 25 centimètres (fig. 2), étant donné tout le tissu enfermé, et encore les probabilités d'accident seront énormes avec une si grande longueur de tissu développée.

Dans ces conditions, chaque mètre de longueur de chaudière pourra placer seulement 45 mètres de tissu, ce qui nous amène, pour une capacité pareille à celle de l'appareil de Rigamonti et Tagliani, à une longueur de chaudière de 65 mètres, pour la chambre à lessiver seulement, et pour toute la chaudière, à 70 mètres, chiffre vraiment énorme.

Si on voulait donner à l'appareil de Mathesius la capacité de mon appareil, on arriverait à des proportions fantastiques.

En effet, la capacité de mon appareil est neuf fois celle de l'appareil Rigamonti et Tagliani; donc, en conséquence, l'appareil de Mathesius dépasserait dans ce cas la longueur de un demi-kilomètre, tandis que pour la même capacité mon appareil oscille entre 11 et 12 mètres.

Voilà un tableau comparatif :

	App. Mathesius.	App. Montadas.
Longueur.....	1/2 kilom.	12 m.
Surface de refroid....	4000 m. car.	80 m. car.
Vapeur condensée par heure....	10000 k.	200 k.

La vapeur, condensée par kilog. de tissu-lessive, arriverait dans l'appareil Mathesius à l'énorme chiffre de 15 kilog., tandis que dans l'appareil de Rigamonti et Tagliani, la consommation totale de la vapeur ne dépasse pas 1 k. 25. Voir *Rev. gén. des Mat. col.*, 1er janvier 1903, p. 9.)

Il faut voir, d'autre part, le prix énorme de cet appareil, dont la chaudronnerie dépasserait 250 mille kilog., et on voit immédiatement que, relativement à la capacité du tissu, l'appareil de Mathesius est dans de si grandes conditions d'infériorité, rapport aux autres appareils au large, que sa construction devient impossible.

Il est donc nécessaire que Mathesius nous démontre les avantages qu'il a imaginé quant à sa disposition en boyaux, qui lui fait rejeter comme inférieure la disposition au large, et il insiste dans ces affirmations dans un article qu'il a publié dans l'*Œstriche Wollen und Leinen, Industrie*, de Reichenberg, et il m'annonce que moi-même suivrai aussi la même route.

Dans cet article, Mathesius, après avoir dit qu'il avait été le premier à démontrer la forme ronde de la chaudière pour supporter la pression intérieure de 2,5 atmosphères (1), affirme que c'est pour lui une énigme de voir la coïncidence de ses idées avec les miennes.

Après ce que je viens de dire, j'espère que cette énigme s'évanouira; s'il est quelques idées communes dans notre premier brevet, ce sont les idées qui étaient auparavant du domaine public, comme nous l'avons démontré, idées dans lesquelles Mathesius est resté stationnaire pour *les appliquer seulement* à cette chambre de lessivage pour laquelle il nous annonce des avantages qui n'apparaissent pas, tandis que ces idées ont été complètement développées par moi pour arriver à obtenir un appareil dans lequel on puisse faire un lessivage continu et méthodique, comparable à la distillation fractionnée, et sous la pression voulue, avec un lavage sous pression aussi méthodique, et complètement au large, avec une seule opération.

Quant à ce qu'il dit, dans l'article mentionné, de mon enroulage, cela démontre une ignorance complète de la question : nous y reviendrons prochainement, car ceci mérite une réfutation spéciale.

Relativement à ce que dit Mathesius dans cet article, qu'il ne comprend pas le motif de mon opposition à son premier brevet, et que ce serait mieux de nous entendre pour faire l'affaire ensemble (1), je lui ai répondu que je faisais cette opposition à cause des contradictions qui se trouvent dans la revendication dernièrement présentée respectivement au texte du mémoire et aux dessins déposés.

J'eus alors le soupçon que Mathesius avait modifié son brevet pendant sa transmission et après avoir eu connaissance du mien, dont la publication a été faite en date du 7 juillet 1903, et dont une étude a paru dans cette *Revue*, le 1er septembre de la même année 1903. Donc, quelques jours après, je reçus une lettre du Dr Thies, un grand ami de Mathesius, qui en a publié tout de suite un extrait dans le journal de Reichemberg ci-dessus mentionné.

Depuis, mes soupçons se sont confirmés : Mathesius n'avait pas demandé ce qu'il demande à présent, mais il avait demandé de breveter le principe de la fermeture hydraulique multiple, demande qui a été rejetée, et il n'en pouvait pas être autrement, étant déjà dans le domaine public.

Ce qu'a demandé dernièrement Mathesius, c'est de partager la chambre de lessivage en plusieurs compartiments à déversoir (ce qui est une des caractéristiques de mon appareil), tandis que, dans son mémoire, il répète plusieurs fois que les compartiments à déversoir ne sont pas l'appareil à lessiver, et il faut seulement voir les dessins pour voir que dans le compartiment de lessivage il n'y a pas de division.

La seconde contradiction consiste à demander toutes ces conditions pour un appareil au large, tandis que le blanchiment de son appareil est en boyaux et qu'il nous annonce que cette disposition a des avantages auxquels il n'est pas juste qu'il renonce.

(1) Chose démontrée il y a plus d'un *siècle*.

(1) Chacun de son côté.

COMPOSÉS ADDITIONNELS AMMONIACAUX DES ROSANILINES. — LEUR DISSOCIATION, THERMOCHIMIE ET CONSTITUTION (1)

Par M. Jules SCHMIDLIN.

Les rosanilines étant des corps triamidés donnent, en dehors des sels monoacides, des sels triacides que j'ai décrits dans ma dernière note (2). Mais ces sels normaux triacides qui ont conservé complètement leur caractère colorant peuvent absorber du gaz chlorhydrique et se décolorent par suite de cette absorption. J'ai montré qu'à très basse température dans l'air liquide on obtient un corps parfaitement blanc, et je le regarde comme un heptachlorhydrate de pararosaniline. Enfermé dans un tube scellé à température ordinaire, cependant, le produit ne se maintient pas blanc; par suite d'un commencement de fusion, la teinte devient jaune. En faisant échapper le gaz chlorhydrique, on voit réapparaître les couleurs jaune, orangé, rouge, brun et finalement la couleur noire du trichlorhydrate. En chauffant ce dernier, on reproduit intégralement le sel monoacide qui se dissout dans l'eau sans résidu. Cette transformation est donc complètement réversible.

Dissociation. — J'espérais pouvoir caractériser les espèces chimiques qui prennent naissance dans ces expériences par leur tension de dissociation. Dans l'appareil de dissociation même, le monochlorhydrate de pararosaniline sec est saturé par du gaz chlorhydrique à — 70°. Le corps de couleur jaunâtre en contient 6 mol. 2. Pour rechercher les composés définis qui possèdent une tension de dissociation fixe, on a enlevé à température constante par la trompe à mercure de petites quantités du gaz chlorhydrique, et l'on a observé chaque fois la pression. Mais toujours j'observais une forte variation de la pression avec la composition et aucune discontinuité de la courbe ne se présente avant le moment où le sel a atteint la composition triacide : alors la courbe s'infléchit brusquement, et l'abaissement de la pression, en enlevant du gaz, ne devient pas nul, mais beaucoup plus petit. Le trichlorhydrate est alors le seul corps qui présente une tension de dissociation fixe.

Courbe de dissociation du trichlorhydrate de pararosaniline.

	Pression du mercure.
Température du toluène bouillant : 110°....	66,3
— de l'eau bouillante : 100°.....	40,4
— de la benzine bouillante : 80°..	21,0
— de l'acétone bouillant : 53°.....	4,2
— de l'éther bouillant : 35°.....	0,5

Bien que ces expériences de dissociation n'aient révélé en dehors du trichlorhydrate aucun composé défini, il faut se demander si la tension de dissociation fixe n'est pas cachée par un phénomène secondaire de dissolution du gaz chlorhydrique. En effet, le phénomène de dissociation à tension fixe suppose un système monovariant comprenant *n corps constituants* et *n — 1 phases*, savoir les deux corps : trichlorhydrate de rosaniline et gaz chlorhydrique et les trois phases : trichlorhydrate et tétrachlorhydrate de rosaniline et gaz chlorhydrique. Mais, dès qu'un phénomène de dissolution intervient, nous avons une phase de plus : la dissolution solide du gaz chlorhydrique dans le trichlorhydrate, le système cesse d'être monovariant, il devient divariant où la pression est fonction de température et de la composition.

C'est une propriété assez fréquente que celle de l'absorption du gaz chlorhydrique par des matières organiques, comme par exemple le charbon de bois et aussi les sels de leucaniline. Une telle dissolution augmente de tension avec la concentration et, d'après les lois de thermodynamique, les quantités de chaleur développées par la fixation des quantités successives du gaz chlorhydrique doivent aller en diminuant.

Mais, dans les expériences calorimétriques faites avec mes corps, on trouve que l'effet de la première molécule n'est que la moitié de l'effet de la seconde. Ceci provient de ce qu'en premier lieu, il y a simple dissolution et ce n'est que lorsque la solution a atteint une certaine concentration que la molécule se trouve attaquée dans ses positions instables et endothermiques.

Trichlorhydrate de pararosaniline solide.

	Quantité de chaleur dégagée par l'absorption.
De la première molécule HCl gaz.....	+ 4,1
deuxième —	+ 11,9
troisième —	»

Trichlorhydrate d'hexaméthyl pararosaniline solide.

	Quantité de chaleur dégagée par l'absorption.
De la première molécule HCl gaz.....	+ 7,7
deuxième —	+ 14,6
troisième —	+ 13,7
quatrième —	+ 12,5

Ces faits démontrent qu'une partie du gaz chlorhydrique est absorbée sous forme d'une dissolution et qu'une autre partie se fixe dans la molécule, c'est pour cette raison que le phénomène de la dissociation ne s'observe pas.

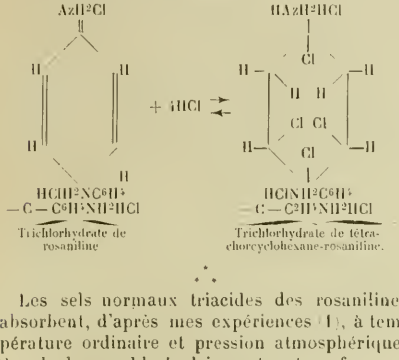
J'ai constaté que les corps blancs obtenus correspondaient à l'absorption de 8HCl pour

(1) *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. 138, p. 1615 et 1709.

(2) Voy. *R. G. M. C.*, n° 91 du 1er juillet 1904, p. 208.

la pararosaniline; de même avec la pararosaniline hexaméthylée, le maximum de décoloration correspond à l'absorption de 8HCl. On peut admettre que 1 mol. environ est à l'état de dissolution; le corps blanc correspond donc à un heptachlorhydrate.

« *Constitution.* — Dans la formule qui envisage les sels comme des éthers, on ne saurait faire entrer les 4 mol. de HCl sans admettre une destruction des noyaux benzéniques. Tout au contraire la formule quinonique présente un ensemble de quatre doubles liaisons qui se défont facilement et qui exigent exactement 4 mol. de HCl pour fournir un heptachlorhydrate incolore, dérivé de l'hexahydrobenzène, que je pourrais appeler : *trichlorhydrate du tétrachlorcyclohexane-rosaniline.*



Trichlorhydrate de rosaniline — Trichlorhydrate de tétrachlorcyclohexane-rosaniline.

Les sels normaux triacides des rosanilines absorbent, d'après mes expériences (1), à température ordinaire et pression atmosphérique, 2 mol. du gaz chlorhydrique et se transforment en une poudre rouge. Il est intéressant de constater que, d'après les expériences de MM. Prud'homme et Rabaut (2), les sels des rosanilines fixent dans les mêmes conditions 2 mol. d'ammoniaque avec formation d'un corps rouge carminé. Je me suis demandé si ce parallélisme se poursuit aussi à basse température et produit des phénomènes de décoloration analogues à ceux que j'ai décrits pour le gaz chlorhydrique, où la fixation de 4 mol. fournit des corps blancs.

En effet, le monochlorhydrate de pararosaniline, maintenu à — 15°, devient presque blanc par suite d'une absorption qui correspond à 3 mol. 9 d'ammoniaque. De même, le sel de l'hexaméthylpararosaniline saturé à — 23° devient blanc, et la quantité d'ammoniaque fixée correspond à 4 mol. environ. Les conditions d'expérience seront précisées davantage dans un Mémoire détaillé.

Ce qui est essentiel, c'est que l'action de l'ammoniaque n'est qu'une simple addition et qu'il n'y a aucun déplacement d'une base. MM. Prud'homme et Rabaut l'ont déjà démontré pour le composé rouge qui renferme 2 mol. J'ai pu le constater aussi pour le corps blanc qui contient 4 mol. d'ammoniaque : en effet, dans le vide toute ammoniaque est enlevée, et l'on obtient le sel primitif inaltéré.

L'action de l'ammoniaque sur les dissolutions des sels des rosanilines produit aussi une décoloration, par suite de la formation de ces composés additionnels, pourvu que la dissolution ne renferme pas d'eau, MM. Baeyer et Villiger (1), qui ont constaté les premiers cette décoloration dans les dissolutions de pyridine, ont observé des cristaux blancs, qu'ils regardent comme du chlorure d'ammonium. J'ai constaté que la pyridine ordinaire dépose de petites quantités de sel d'ammoniaque. Mais, si l'on emploie de la pyridine absolument sèche, récemment distillée sur la baryte, le liquide se décolore, mais il reste clair sans aucun précipité. Il suffit de chauffer et de chasser l'ammoniaque pour que la solution reprenne sa couleur primitive. Évaporé à sec, le liquide dépose des cristaux du chlorhydrate de pararosaniline inaltérés.

Remarque. — MM. Altschul et Schneider ont indiqué (2) que la pyridine ne se solidifie pas encore à — 100°; je ferai constater que la pyridine, fraichement distillée sur la baryte, cristallise dans un mélange de neige carbonique et d'acétone à — 60° environ en belles aiguilles. Il suffit d'ajouter une goutte d'eau pour priver la pyridine de cette propriété.

L'action de l'ammoniaque sur les sels des rosanilines, presque analogue à celle du gaz chlorhydrique, diffère cependant sur un point.

J'ai démontré que la fixation de la première molécule du gaz chlorhydrique ne dégage que la moitié de chaleur de la seconde, et j'ai attribué ce fait à un phénomène de dissolution solide. Par suite les absorptions correspondant à la décoloration complète sont toujours supérieures de cette quantité dissoute à la quantité fixée chimiquement. Pour l'ammoniaque, le phénomène de dissolution n'intervient presque pas; la première molécule dégage un peu plus de chaleur que la seconde, de façon que l'on peut considérer la quantité d'ammoniaque fixée comme en état de combinaison chimique. En ce cas, les sels donnent avec 4 mol. d'ammoniaque des composés incolores.

Monochlorhydrate de pararosaniline solide.

	Quantité de chaleur dégagée par l'absorption.
De la première molécule NH^3 gaz....	$+ 5^{cal},6$
De la deuxième —	$+ 4^{cal},9$

Monochlorhydrate d'hexaméthylpararosaniline solide.

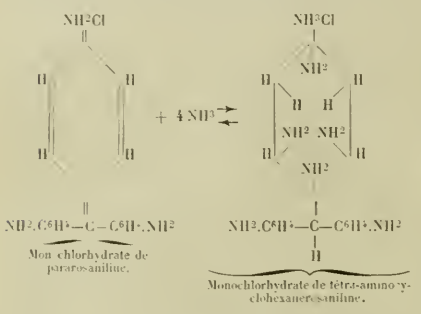
	Quantité de chaleur dégagée par l'absorption.
De la première molécule NH^3 gaz.	$+ 8^{cal},4$
De la deuxième —	$+ 7^{cal},0$

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1508 et 1615.
(2) *Bull. de la Soc. chim.*, t. IX, 1893, p. 710.

(1) *Berichte der deutschen chem. Ges.*, t. XXXVI, 1904, p. 2796.
(2) *Zeitschrift für physikal. Chemie*, t. XVI, 1895, p. 24.

Nous avons entre ces composés additionnels chlorhydriques et ammoniacaux un parallélisme parfait, et je n'hésite pas à attribuer à ce corps blanc tétra-ammonié la même constitution qu'à celui obtenu par la fixation de 4 mol. de gaz chlorhydrique.

Conformément à la tétrachlorcyclohexaneroniline, nous avons ici le monochlorhydrate de la tétra-aminocyclohexanerosaniline :



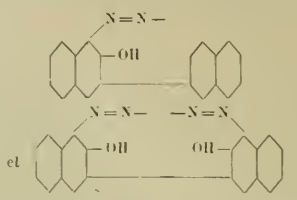
La conclusion générale que l'on peut tirer de ces expériences est que les sels des rosanilines représentent des molécules non saturées. Les fonctions non saturées qu'elles contiennent sont chimiquement indifférentes et peuvent être saturées, soit par la base, soit par les acides. On est conduit à admettre, en ce cas, que l'élément non saturé doit être un élément indifférent qui, en l'espèce, ne peut être que le carbone. La limite de saturation semble satisfaite avec 4 mol. de gaz chlorhydrique ou 4 mol. d'ammoniaque, soit huit radicaux monovalents. Une note suivante établira par des faits précis cette limite de saturation.

RECHERCHES SUR LES COLORANTS AZOÏQUES DÉRIVÉS DU 2-2-DINAPHTOL (1)

Par M. Emm. POZZI-ESCOT.

La nuance d'un dérivé azoïque étant généralement fonction du poids de sa molécule, j'ai pensé que les dérivés du β-β-dinaphtol surpasseraient peut-être en éclat et en variété de nuance ceux du β-naphtol; d'autre part, il est généralement admis que la liaison des deux noyaux naphtoliques dans le β-β-dinaphtol a lieu en 1-1; toutes considérations qui m'ont engagé à poursuivre quelques recherches sur ce sujet.

Le β-β-dinaphtol, obtenu par oxydation du β-naphtol, cristallise dans le toluène en feuillets brillants, fondant à 216°, solubles dans les alcalis caustiques. Il se copule facilement avec les dérivés diazoïques en donnant lieu à deux sortes de dérivés, suivant que la copulation a lieu avec 1 ou avec 2 mol. de diazoïque; les dérivés obtenus sont de formule générale :



J'ai obtenu toute une série de dérivés de ces deux types, j'en citerai seulement quelques-uns :

(I) **3-3-dinaphtol-2-2-diazo-β-naphtylamine.**
$C^{10}H^7 — N^2 — C^{20}H^{12}O^2 — N^2 — C^{10}H^7$.

S'obtient par copulation de 2 mol. de β-naphtylamine diazotée avec 1 mol. de β-β-dinaphtol. Colorant rouge assez vif; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en donnant une solution d'une belle nuance carmin; soluble en bleu dans l'acide sulfurique.

(II) **3-3-dinaphtol-2-2-azo-β-naphtylamine.**
$C^{20}H^{13}O^2 — N^2 — C^{10}H^7$

S'obtient par copulation de 1 mol. de β-naphthylamine diazotée avec 1 mol. de β-β-dinaphtol. Colorant violacé, insoluble, soluble en violet dans l'acide sulfurique. Son dérivé sulfoné, soluble dans l'eau, teint la laine en brun rouge.

(III) **3-3-dinaphtol-2-2-azo-*p*.-nitralinine.**
$C^{20}H^{13}O^2 — N^2 — C^6H^4 — NO^2$

Colorant rouge très légèrement soluble dans l'eau, s'obtient par copulation de 1 mol. de *p*.-nitraniline diazotée et de 1 mol. de β-β-dinaphtol. Soluble en brun rouge dans l'acide sulfurique.

(IV) **3-3-dinaphtol-2-2-diazo-*p*.-nitraniline.**
$NO^2 — C^6H^4 — N^2 — C^{20}H^{12}O^2 — N^2 — C^6H^4 — NO^2$

S'obtient par copulation de 2 mol. *p*.-nitraniline et de 1 mol. de β-β-dinaphtol. Colorant orangé, très faiblement soluble dans l'eau, assez mais pour teindre la laine en orangé vif; soluble en brun rouge dans l'acide sulfurique.

(V) **3-3-dinaphtol-2-2-diazobenzidine.**

$$N^2 \begin{matrix} C^6H^4 — C^6H^4 \\ C^{10}H^6O — C^{10}H^6O \end{matrix} N^2$$

S'obtient par copulation de 1 mol. de benzidine diazotée dans ses deux aminogènes et d'une molécule de β-β-dinaphtol. Colorant brun rouge, insoluble dans l'eau; soluble en gris vert dans l'acide sulfurique.

3-3-dinaphtol-2-2-azo-anisidine.

S'obtient par copulation de 1 mol. d'anisidine diazotée par 1 demi-molécule de nitrite de soude, avec 1 mol. de β-β-dinaphtol. Colorant

(1) *Comptes rendus Acad. des sciences*, 20 juin 1904, t. **138**, p. 1518.

brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Remarque. — L'existence de dérivés azoïques du β-β-naphtol établit une forte présomption en faveur de la liaison des deux noyaux naphtoliques en 3-3 et non pas en 1-1 comme on l'avait admis jusqu'ici. D'autre part, les colorants azoïques obtenus, quoique teignant la laine en bain acide et en nuances plus ou moins rouges, n'offrent pas d'intérêt pratique.

A PROPOS D'UNE PRÉTENDUE CHLOROPHYLLE DE LA SOIE (1)

Par M. Jules VILLARD.

M. le professeur Raphaël Dubois (2) a démontré depuis longtemps que le pigment vert de la soie d'Antheræa Yama-maï diffère essentiellement de la chlorophylle végétale. Récemment MM. Levrat et Conte (3), en s'appuyant sur quelques observations spectroscopiques, ont prétendu que ces deux substances sont *identiques*. J'ai donc repris l'étude de la question.

Voici d'abord, au point de vue physico-chimique, les différences radicales qui existent entre le pigment de la soie verte de Yama-maï, isolé à l'état pur et cristallisé d'après la méthode de M. Raphaël Dubois, et la chlorophylle des feuilles :

La forme cristalline du pigment ne rappelle en rien celles que l'on a signalées pour la chlorophylle;

Le pigment extrait de la soie est partiellement soluble dans l'eau à l'ébullition, et complètement insoluble dans l'éther et dans le benzène;

Si l'on traite la soie verte par l'eau bouillante, surtout par l'eau portée à 120° dans l'autoclave, il se dissout un élément pigmentaire *vert* qui abandonne des cristaux vert clair; si l'on reprend par l'alcool bouillant la soie convenablement épuisée par l'eau, il se dissout un second élément pigmentaire, *bleuâtre*, qui laisse déposer par évaporation des cristaux bleus;

La matière colorante de la soie verte ne donne pas les produits de transformation de la chlorophylle des feuilles : chlorophyllane après brunissement à l'air et à la lumière, cyanophylle (réaction de Frémy), *chlorophylle verte* de Hansen (méthode de saponification de Kühne).

Au point de vue spectroscopique, MM. Levrat et Conte ont vu que le spectre du pigment de la soie verte de *Yama-maï* et de *Rhodia fugax* présente, comme celui de la chlorophylle, une bande d'absorption dans le rouge. Mais ce caractère n'implique pas l'identité des matières considérées. On sait, par exemple, que le spectre du bleu de méthylène offre la même particularité. J'oppose, dans ce tableau, les caractères spectraux du pigment de la soie verte à ceux de la chlorophylle, les solutions ayant été observées sous la même intensité colorante et dans les mêmes véhicules (raie du sodium n° 10 micrométrique) :

	Pigment.	Chlorophylle.
1° Dans l'eau (120° à l'autoclave).	Solution *verte*; pas de bande d'absorption.	Liquide jaune ; pas de bande.
2° Dans l'eau acidulée.	Solution verte ; extinction 0 à 7 ; *pas de bande.*	Solution jaune; extinction 0 à 6 ; *bande* 6,5 à 7.
3° Dans l'alcool bouillant après épuisement par l'eau.	Solution bleuâtre ; extinction 0 à 6 ; bande 6,5 à 7.	Solution vert jaunâtre ; extinction 0 à 6 ; bande 6,5 à 7.
Par addition d'une goutte de potasse ou d'ammoniaque ou de sulfhydrate d'ammoniaque.	La bande *disparaît.*	La bande *persiste.*
4° Dans l'alcool bouillant après traitement de la soie et des feuilles par l'eau acidulée.	Solution vert bleuâtre ; extinction 0 à 6 ; bande 6,5 à 7 ; *pas d'autre bande.*	Solution verte; extinction 0 à 6; bande 6,6 à 7,2 ; bande limite rouge jaune ; deux bandes dans le vert.
Par addition de quelques gouttes d'alcali.	La bande *disparaît.*	La bande *persiste.*
5° Après *saponification* par la potasse alcoolique.	Liquide jaune ; *pas de bande.*	Liquide vert ; *bandes caractéristiques.*

Ainsi, malgré la présence d'une bande d'absorption dans le rouge, semblablement située, les deux spectres des solutions alcooliques ne sont pas identiques. On voit aussi que l'élément *vert*, soluble dans l'eau, du pigment de la soie, ne donne pas la bande d'absorption du rouge ; c'est à l'élément bleu de ce pigment qu'elle est due.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que le pigment vert de la soie *n'est pas identique à la chlorophylle végétale*, ce qui confirme les conclusions de M. le professeur Raphaël Dubois.

(1) *C. R. Acad. des sc.*, 11 juillet 1904, p. 118.

(2) *Annales du Laboratoire d'études de la soie*, t. V, 1889-1890, p. 359.

(3) *Id.*, t. XI, 1901-1902, p. 53 et *R. G. M. C.*, t. 7. 1903, p. 78.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,
Ingénieur-Chimiste.

(6e article.)

Modifications à cette méthode générale à l'huile tournante

Dans quelques procédés, on ne suit pas toujours l'ordre que nous avons indique pour donner les huiles et les mordants, c'est ainsi que quelquefois, par exemple, on donne deux huilages, puis un mordant léger, deux autres huilages sur ce mordant léger, puis un second mordant, une troisième opération de deux huilages et enfin un dernier mordant.

Cette méthode a l'avantage de répartir les huiles et les mordants d'une façon uniforme sur les fibres, pour avoir des nuances bien unies ; de plus, les laques d'alizarate, d'alulumine formées pendant la teinture, se trouvent intercalées entre plusieurs couches d'huile tournantes, et sont mieux garanties de l'attaque des agents de destruction.

Voici ci-dessous, en détail, la façon de procéder. — Pour 100 k. de cotons bien débouillis, lavés et essorés à fond, on monte le 1er bain d'huile avec :

1er Bain d'huile. — 10 k. d'huile tournante oxylique pour 100 lit. d'eau alcaline-peroxydée à 2 gr. 5 de peroxyde de sodium par litre d'eau.

Garnir la machine avec 15 litres de bain blanc et 15 litres d'eau alcaline peroxydée, passer les cotons à la machine en nourrissant avec 1/2 litre à chaque k. passé. Essorer, étendre à l'air et sécher mêmes conditions que celles décrites précédemment.

2e Bain d'huile. — 5 k. d'huile tournante oxylique pour 100 lit. d'eau alcaline peroxydée.

Passer les cotons à la machine en nourrissant avec 1 lit. de bain blanc à chaque k. passé. Essorer, étendre à l'air et sécher comme il est décrit avec le bain blanc au peroxyde de sodium.

1er Dégraissage. — Dégraisser les cotons à fond 1/2 heure, à la barque, dans une lessive de carbonate de soude à 50° ou 60° C. à 5 gr. de sel Solvay par litre d'eau. — Laver à fond à l'eau courante bien claire et essorer fortement.

1er Mordançage. — Les cotons essorés sont passés au mordant d'alumine décomposable, *acéto-sulfate basique d'alumine.* — On les passe à la machine en la garnissant avec pour 15 litres de mordant à 8° B. et 15 litres d'eau à chaque k. passé. On nourrit le bain avec 1/2 litre de mordant pur à 8° B. — On essore, étend à l'air et sèche à la façon habituelle.

Les cotons séchés sur mordants sont lavés à grande eau et bien imbibés ; on essore fortement.

3e Huilage. — Le 3e huilage est exécuté comme le 1er sur les cotons essorés sur lavage du mordant, seulement le bain blanc mère est préparé avec :

7 *litres* d'huile tournante pour 100 litres d'eau alcaliné-peroxydée. — On marche 1/2 litre par k. pour nourrir et, le garnissage de la machine se fait toujours avec moitié bain, moitié eau (15 litres de bain blanc mère et 15 litres d'eau alcaliné peroxydée).

On essore, étend à l'air et sèche.

4e Huilage. — 3 lit. 5 d'huile tournante pour 100 litres d'eau alcaliné-peroxydée. — On passe les cotons comme au 2e huilage. — Essore, étend à l'air et sèche.

2e Dégraissage. — Il s'exécute dans une lessive froide de sel Solvay à 20° C. ou 25° C. au plus contenant, 5 gr. de sel Solvay par litre d'eau. — Comme le 1er dégraissage, 1/2 heure à la barque. Laver à fond et essorer fortement.

2e Mordançage. — Il s'exécute de la même façon que le 1er. — On essore, étend à l'air et sèche. — Les cotons secs sur mordant sont lavés et essorés à fond.

5e Huilage. — Comme les 1er et 3e huilages, seulement le bain blanc est préparé avec :

5 *litres* d'huile tournante pour 100 litres de lessive alcaliné-peroxydée.

On passe à la machine dans les mêmes conditions, essore, étend à l'air et sèche.

6e Huilage. — Comme les 2e et 4e avec :

3 *litres* d'huile tournante pour 100 litres de lessive. On essore, étend à l'air et sèche.

3e Dégraissage. — Comme le 2e dégraissage.

3e Mordançage. — Comme les 1er et 2e mordançages.

Teinture. — Les cotons lavés à grande eau sur le 3e mordançage, sont prêts à teindre ; on opère la teinture comme nous l'avons décrit au procédé général, avec 10 à 12 % alizarine pour rouge (marque violette).

0,5 % acide acétique à 40 % $C^2H^4O^2$.
3 % pâte de bioxyde d'étain et
3 à 4 % sulforicinate d'ammoniaque bien neutre et bien préparé, comme nous l'avons indiqué au chapitre Sulforicinate.

La teinture en alizarine est bien neutre, et malgré les couches superposées d'huile et de mordant, la matière colorante pénètre bien jusqu'au cœur des fibres, et atteint les trois couches d'alumine pour former la laque.

L'avivage et le rosage s'exécutent de la même façon que nous l'avons déjà indiqué.

Remarque générale. — Il faut avoir soin dans ce procédé, si on veut que les trois couches d'alumine soient bien utilisées et bien pénétrées, d'opérer les dégraissages, les huilages et les lavages qui suivent le 1er mordançage, à une température ne dépassant pas 20° à 25° C., car si ces opérations avaient lieu à chaud, il y aurait déjà commencement de combinaison oléo-alumine et formation d'un savon d'alumine qui n'est pas apte à se combiner à l'alizarine. Ce fait se produit déjà dans les rouges habituels classiques, quand on lave les cotons sur mordants dans une eau trop chaude.

Vers 60° à 70°, il y a déjà combinaison de l'huile et de l'alumine et formation d'un savon métallique d'alumine, impropre à se combiner à l'alizarine. A 100° dans l'eau bouillante, cette combinaison est complète, et il est impossible de teindre en alizarine les cotons lavés à cette température sur mordant d'alumine. — Si on essaye la teinture, l'alizarine monte en jaune sale pendant très longtemps, puis donne finalement un jaune rouge vineux, maigre, absolument mauvais. Toute l'alizarine reste dans le bain de teinture, qui jaunit de plus en plus à mesure qu'on chauffe, il y a formation d'une dissolution aqueuse d'alizarine à chaud, et le peu qui s'attache aux fibres n'adhère aucunement; un simple lavage à l'eau tiède l'enlève.

Il est donc de toute nécessité, pour avoir une utilisation complète de l'alumine fixée sur la fibre, et concourant pleinement à la formation de la laque d'alizarine, d'opérer les lavages des cotons mordancés dans une eau froide ne dépassant pas une température de 20° C. au moins, 30° C. au plus.

Cette remarque est générale pour tous les procédés de teinture en *alizarine*.

D'autres méthodes, pour obtenir des nuances rouges de toute solidité, consistent à opérer plusieurs teintures les unes sur les autres. C'est ainsi qu'on peut obtenir des rouges très vifs, très unis et très solides, par double et même quelquefois par triple teinture. Naturellement dans ce cas, on peut charger en matière colorante, et avoir une nuance qui ne paraisse pas plus comporter d'alizarine qu'un rouge obtenu par la méthode habituelle en simple teinture. Les rouges successifs que l'on applique les uns sur les autres, étant chacun vaporisés et développés, la somme totale des nuances claires superposées ne donne pas une nuance foncée. Les rouges, tout en paraissant très clairs et bien vidés, sont néanmoins très solides, car avant que les agents de destruction, chlore, etc., aient détruit la laque du dessus, celles du dessous subsistent encore dans toute leur intensité.

Un rouge ordinaire en une seule teinture avec 15 % d'alizarine violette donne une nuance très chargée presque grenat; les agents décolorants attaquant de suite la laque, sans éclaircir le ton et le rendre plus vif; cette laque étant attaquée, certains points faibles se décolorent plus vite que d'autres, et finalement, la nuance se trouve démontée presque complètement par places; elle conserve son ton chargé et grenat en d'autres points, tandis qu'un rouge en double teinture avec 8 % d'alizarine chaque fois, soit 16 % au total, donne une nuance de bien moindre intensité, moins chargée, plus régulière, plus vive et plus unie. Le rouge, sous une apparence claire et vive, résiste plus également aux agents décolorants, la laque développée du dessus préserve, comme nous le disions plus haut, celle du dessous, et se compensent toutes deux. Elle arrive à tomber peu à peu, mais également, sans se dégarnir, ni se décolorer plus rapidement pas places.

C'est, en un mot, *un système de deux laques compensatrices.*

On peut dans la pratique, comme bonne solidité moyenne, se tenir à ce genre de méthode de double teinture : 8 ou 10 % d'alizarine n° 1 pour violet, pour la première teinture, et 8 ou 6 % pour la seconde teinture. Au total on obtient un rouge qui reste dans de bonnes limites de prix à 16 % d'*alizarine*.

Détails pratiques de la méthode de double teinture aux huiles tournantes naturelles.

Les cotons bien débouillis, lavés et essorés sont passés en huile tournante peroxydée à la façon habituelle.

On monte les bains blancs comme ci-dessous :

1er bain d'huile. — 8 k. d'huile tournante oxylique pour 100 lit. de solution alcaline au peroxyde de sodium. Les cotons étant mouillés on marche *1/2 lit.* par chaque k. de coton passé.

2e bain d'huile. — 4 k. d'huile tournante par 100 lit. lessives.

3e bain d'huile. — 4 k. d'huile tournante pour 100 lit. lessives.

On observe toujours pour ces opérations la même marche indiquée d'une façon générale au procédé type décrit précédemment.

On dégraisse à chaud à 50° C., dans une lessive de sel Solvay à 5 gr. par lit., on lave encore et sèche.

On mordance en acéto-sulfate d'alumine basique à 8° B. à la façon habituelle.

On essore et sèche.

On lave les cotons sur mordant, et on procède à la teinture, comme nous l'avons déjà indiqué, avec les proportions suivantes :

8 % alizarine pour violet n° 1.
0,5 — acide acétique.
3 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate d'ammoniaque.

On vaporise, passe à l'avivage, on lave à grande eau et on essore fortement.

On répète sur ces cotons teints, 3 huilages de la même façon exactement comme les premiers.

On dégraisse à 60° C. dans une lessive de sel Solvay, lave, essore et sèche.

On mordance, sèche, lave et on teint comme la 1re teinture avec les mêmes proportions exactement. On vaporise, passe à l'avivage et on sèche fortement.

Cet exemple suffit pour faire comprendre le principe de la méthode. Il est évident qu'on peut varier à l'infini ces teintures, et adopter, même pour une teinture élémentaire, les principes généraux et les procédés des teintures uniques. Nous laissons aux lecteurs et aux opérateurs le soin de varier le nombre des teintures élémentaires et les méthodes, comme ils le jugeront, dans l'intérêt de la solidité des rouges obtenus, suivant les exigences.

On peut, avec ces méthodes et avec les machines adoptées en pareil cas, effectuer la teinture directement sur tissus de coton. On peut aussi teindre les fils de lin, chanvre, Jute et Ramie, mais les rouges obtenus sur ces matières sont plus gras et plus ternes que sur coton, a égalité de traitement.

Remarques. — On peut également pour obtenir des nuances tirant plus ou moins sur le rouge ou le violet, introduire dans les émulsions d'huile des solutions légèrement alcalines ou ammoniacales de mordants d'étain que nous avons décrites plus haut.

Ainsi, l'addition aux huiles tournantes de 0,25 à 0,5 de mordant, tartrate double d'étain et d'ammoniaque, donne plus de vivacité et plus d'adhérence aux fibres. La laque d'alizarine offre un ton plus ponceau, mais d'une grande vivacité.

L'introduction de stannate ammoniacal de chaux ou de stannate ammoniacal de magnésie, dans les huiles tournantes en proportion minime (0,2 à 3 %) donne des laques tirant plus sur le violet.

Il en est de même si on introduit légèrement de ces stannates bien purs et bien lavés dans la composition acétique d'alizarine. Un bain monté avec :

12 % alizarine pour violet.
0,5 — acide acétique.
2 — stannate de magnésie humide, récemment précipité, et
2 — sulforicinate

donne un beau rouge violacé.

L'introduction d'un léger excès de chaux hydratée ou de magnésie précipitée dans le bain de teinture 0,1 % environ, donne également un rouge plus violet.

On peut dire d'une façon générale, que l'introduction dans la laque d'alizarate d'alumine, d'un léger excès d'oxydes alcalo-terreux (chaux, magnésie, baryte, strontiane, par exemple), pousse la nuance obtenue vers le rouge violet.

L'introduction d'un sel d'étain acide, tel que l'acétate d'étain, le tartrate d'étain, etc., pousse plutôt la nuance vers le ponceau ou le rouge vif.

Nous terminerons ce chapitre par quelques essais dynamométriques et expériences relatives à la solidité des fibres après huilages à l'huile tournante, mordançages, et après teinture finale.

Puis quelques prix de revient relatifs à ces rouges.

Nous avons vu plus haut, que l'oxydation de l'huile au séchage, sur les fibres imprégnées, pouvait, dans certaines conditions de masse, de température, de qualité d'huile employée, etc., développer une réaction trop vive et trop intense, susceptible quelquefois d'échauffement considérable pouvant aller jusqu'à brûler les fibres mêmes ainsi enduites.

Lorsqu'on opère l'oxydation lente, dans les proportions et les manutentions indiquées plus haut, la crainte de ce danger n'existe plus. Nous le voyons dans l'exposé ci-dessous :

Essais dynamométriques successifs sur cotons ordinaires Amérique (2 fils 20 retors), *100 m. de fil à chaque essai moyen.*

		Moyenne.
1er essai. Coton écru.....	95-95-100-95-95	*94 k.*
2e essai. Après six bains d'huile tournante donnés, comme dans le premier procédé, à l'eau alcaline avec sel Solvay.	87-92-83-90-95	*89 k. 5*
3e essai. Après mordançage en acéto-sulfate d'alumine basique, comme il est décrit.	100-95-95-95-100	*97 k.*
5e essai. Après teinture...	92-100-95 97-96	*96 k.*

Après les huilages, la force dynamométrique des fibres a un peu faibli, mais cela tient plutôt à une lubrification des fibres qui fait que les éléments glissent plus facilement les uns contre les autres et se détachent plus facilement.

Après les mordançages, l'effet contraire se produit, et la force de rupture augmente, pour la raison inverse ; c'est que les éléments fibreux sont collés ensemble par l'alumine sèche qui s'est déposée sur eux et s'oppose ainsi à leur glissement.

Enfin, après teinture, les fibres ont repris la force primitive de l'écru (force normale).

Dans ces conditions, nous voyons qu'il ne s'est produit aucune altération.

Prix de revient d'un gros rouge obtenu par l'emploi des huiles tournantes naturelles pour 100 k. de cotons teints (rouge à 6 bains d'huile).

Matières premières.

1° Débouillage en autoclave, à *2 k.* de pression, pendant douze heures avec une lessive de sel Solvay à *2° B.*

Pour *1000 k.* de coton, *6000 lit.* d'eau contenant *100 k. de sel Solvay* et 10 k. de sulforicinate d'ammoniaque.

Soit :

100 k. sel Solvay à 12 fr. les 100 k..	12 »	
10 k. sulforicinate d'ammoniaque à 45 fr. les 100 k.....	4 50	
Total des matières premières débouillage pour 1000 k. de coton.....	16 50	16 50
Soit pour *100 k.*...		*1 fr. 65*

2° Bain d'huile.

1er bain. Pour 100 k. de coton simplement essoré, *50 lit.* de bain absorbés à 5 gr. carbonate de potasse par litre, soit :

250 gr. CO^3K^2 à 65 fr. les 100 k...	0 15	
5 lit. d'huile tournante à 110 fr. les 100 k.....	5 50	

2e bain. 100 lit. de bain absorbés à 5 gr. CO^3K^2 par litre, soit :

500 gr. à *60 fr.* les 100 k..	0 30	
3 lit. d'huile tournante.....	3 30	
3e bain. Comme le 2e bain	3 60	
4e — —	3 60	
5e — —	3 60	
6e — —	3 60	
Total des bains d'huile.....	23 65	23 65

3° Dégraissage. Pour 100 k. de coton, 1000 lit. d'eau à 5 gr. de sel Solvay par litre :

5 k. à 12 fr. les 100 k		0 60

4° Mordançage. Pour 100 k. de coton, 100 lit. de mordant décomposable à 3 fr. les 100 lit. 3 »

5° Teinture. Pour 100 k. de coton :

15 k. alizarine n° 1 à 20 0/0, à 2 fr. 20 le kil...	33 »	
0 k. 5 d'ac. acétique à 30 fr. les 100 k.	0 15	
3 k. pâte de bioxyde d'étain à 1 fr. le kilo.....	3 »	
3 k. de sulforicinate à 45 fr. les 100 k.	1 35	
	37 50	37 50

6° Vaporisage.

7° Savonnage ; avivage. Pour 100 k. de coton :

5 k. de sel Solvay.....	0 60	
10 k. de savon vert à 45 fr. les 100 k.	4 58	
	5 10	5 10
Total des matières premières pour rouge turc à six bains d'huile.....		71 50
Main-d'œuvre, frais généraux, amortissement, etc...		60 »
Total du prix de revient pour *100 k.* de coton		131 50

Ce rouge grand teint revient donc environ à *1 fr. 30 ou 1 fr. 35 le k.*, sur coton ordinaire.

2° *Rouges obtenus par l'emploi des huiles sulfonées seules ou en mélange avec d'autres huiles.*

En général, les huiles sulfonées ne donnent pas des rouges aussi solides aux agents de décoloration que les huiles tournantes, mais, en revanche, elles donnent des teintures moins grasses au toucher et dégorgeant moins au frottement.

Les rouges obtenus avec des huiles sulfonées, sont plus vifs et de ton plus jaune ponceau que ceux aux huiles tournantes.

Nous avons vu que les sels alcalins sulfogras, en général, ont la propriété capitale de dissoudre presque tous les corps gras et de leur conférer la propriété de donner des émulsions parfaites, pouvant servir de bains blancs pour les huilages des cotons. Dans ces conditions, ces huiles ainsi préparées, en certaines proportions fixes, donneront des rouges ayant les propriétés de résistance aux agents décolorants que nous cherchons, puisqu'il y a eu introduction dans la laque d'une huile naturelle non sulfonée, ou non tournante ; ils auront, en outre, la vivacité voulue puisque la présence de l'huile sulfonée existe, et ils auront un toucher moins graisseux.

En introduisant dans le mélange huileux un mordant d'étain approprié, on arrivera à obtenir un *gros rouge*, absolument vif, de bon toucher.

Nous pouvons diviser ce chapitre en deux classes :

1° *Rouges obtenus avec un mélange d'huile sulfonée et d'huile non sulfonée* ;

2° *Rouges obtenus avec les huiles sulfonées exclusivement.*

1° Rouges obtenus avec un mélange d'huile sulfonée et d'huile non sulfonée.

Le type de ces rouges peut être obtenu en employant les sulforicinates d'ammoniaque et l'huile de ricin vierge.

Les opérations sont les suivantes :

1° Débouillage ;
2° Huilage ;
3° Mordançage ;
4° Teinture, suivie d'un huilage ;
5° Vaporisage ;
6° Savonnage.

1° Les cotons sont débouillis de la même façon que dans les procédés qui précèdent, lavés à fond et essorés.

2° *Passage en huile.* — L'huile composée sulforicinate, ricin, est préparée de la façon suivante :

Pour *100 k.* de coton, on fait un mélange intime de *20 k.* de sulforicinate d'ammoniaque fabriqué comme il est décrit à l'article Huiles sulfonées, et *12 k.* d'huile de ricin ordinaire.

On agite vivement le mélange, de façon à obtenir une pâte homogène, blanche, épaisse et huileuse. On ajoute peu à peu à cette pâte en agitant constamment, 4 lit. d'ammoniaque liquide à 22°. La pâte huileuse devient de plus en plus épaisse et blanchit à mesure de l'addition de l'ammoniaque. Lorsque toute l'ammoniaque est introduite dans la pâte, on agite encore quelque temps, puis on verse sur elle environ 50 lit. d'eau bien limpide à 40° ou 50° C. La pâte huileuse s'émulsionne alors peu à peu, on parfait au volume de 100 lit. avec de l'eau tiède, et on obtient une émulsion parfaite, épaisse, d'un aspect crémeux, de sulforicinate-ricin, dont il ne se sépare plus de gouttes huileuses par le repos.

Cette émulsion est de concentration double de celle que l'on doit employer, mais comme les cotons sont mouillés (simplement essorés) on marche par 1/2 lit. par chaque k. de coton pour nourrir le bain.

Pour passer les cotons à la machine, on garnit celle-ci avec 15 lit. de bain blanc préparé comme ci-dessus, et 15 lit. d'eau tiède à *40°* ou *50° C.* On agite parfaitement ; l'émulsion se conserve bien homogène, et présente un aspect laiteux épais, très prononcé. Les cotons sont passés k. par k., et pour être certain que l'imprégnation soit parfaite, on les laisse passer deux tours de suite. On nourrit le bain blanc à chaque k. passé, comme nous l'avons vu, avec 1/2 lit. d'émulsion mère.

Donc *100 k. de coton* absorbent 50 lit. d'émulsion mère, correspondant à 10 k. de sulforicinate d'ammoniaque et 6 k. d'huile de ricin vierge.

Les cotons ainsi passés, tordus et essorés bien également, sont étendus à l'air et au soleil pendant 24 heures environ, puis en sécherie environ 24 heures. Ils doivent se sécher complètement et parfaitement à une température de *65° à 75° C.* (la température de séchage des huiles sulfonées, mélangées ou non mélangées, doit être un peu supérieure à la température de séchage des huiles tournantes naturelles. La fixation de celles-ci sur les fibres est plus parfaite).

Lorsque les cotons sont bien secs, on les étend de nouveau à l'air et au soleil pour achever l'oxydation et le fixage. Ils sont préparés pour être passés directement aux mordants.

Remarque. — Quoique la température soit un peu plus forte pour le séchage des cotons sur sulforicinate, il faut cependant ne pas pousser à l'excès, et éviter surtout que ceux-ci ne jaunissent à la sécherie pour cette cause. Avec un séchage trop prolongé, il faut en tous points observer les indications que nous avons déjà données à ce sujet pour le séchage des cotons sur huile.

Leur aspect doit être bien blanc, uniforme, et ne pas avoir un toucher graisseux, ce qui indiquerait une mauvaise préparation du mélange.

Pour une marche régulière, il vaut mieux procéder comme nous l'avons indiqué ci-dessus : c'est-à-dire effectuer le mélange des huiles, avec des proportions invariables de sulforicinate d'ammoniaque (*huile complètement sulfonée*, c'est-à-dire, le sulforicinate se dissolvant en solution limpide) et des proportions invariables d'huile de ricin (vierge). On peut aussi, à la rigueur, préparer pour ces rouges pour blanchiment, une huile de ricin non complètement sulfonée, en employant que la moitié, le 1/3, le 1/4 même de l'acide sulfurique que l'on emploie habituellement pour sulfoner complètement l'huile. On obtiendra alors, avec ces huiles incomplètement sulfonées, des émulsions analogues à celles précédentes, pouvant parfaitement remplir le but proposé, et conférant aux rouges d'Andrinople une plus grande solidité aux agents décolorants (hypochlorites ou autres).

Remarque. — On peut, au lieu d'employer l'huile de ricin pour les mélanges avec le sulforicinate, employer les huiles d'olives tournantes naturelles, les suifs, les corps gras divers, les huiles de poisson, quelquefois même des huiles minérales telles que valvolines, huiles de pétrole, etc., etc., ou même encore former un acide sulfo-résineux avec mélange de savon colophane, d'huile de ricin et sulforicinate. En se rappelant d'une façon générale que tous les corps gras non sulfonés protègent mieux la laque d'alizarine contre l'action des agents décolorants.

On peut se rendre compte de la foule de procédés que l'on peut élaborer dans ce sens.

Quoiqu'il en soit, les cotons ainsi huiles et secs sont passés directement au mordançage sans dégraissage préalable.

3° *Passage en mordant.* — Les cotons secs sont passés à la machine à mordançer, dans le mordant décomposable à 8° B. acéto-sulfate basique d'alumine. On passe deux tours de suite, pour être certain que l'imprégnation soit parfaite. Les cotons secs doivent s'abreuver de mordant très rapidement, et se mouiller d'une façon égale. C'est en général ce résultat qu'on obtient lorsque le mélange huileux a été préparé d'une façon convenable.

Les cotons tordus et essorés bien également, sont séchés à la façon habituelle sur les mordants.

4° *Teinture.* — Les cotons sont lavés à fond à l'eau courante sur les mordants, et on teint à la machine à la façon habituelle avec :

15 % alizarine pour rouge (violet)
0,5 — acide acétique.
1 — pâte d'étain.
3 — sulforicinate d'ammoniaque.

Après teinture à l'ébullition, on lave à l'eau courante et essore. On passe alors en sulforicinate-ricin de concentration moitié moindre que l'huile précédente, c'est-à-dire en ajoutant un volume d'eau limpide égal au volume de bain blanc précédent, et marchant 1/2 litre par k. de coton. Pour 100 k. de coton, cette seconde huile contient donc : 5 k. de sulforicinate et 3 k. d'huile de ricin. On tord, essore et sèche.

5° *Vaporisage.* — Les cotons séchés sur cette huile après teinture, sont passés au vaporisage à la façon habituelle 2 k. de pression pendant 2 heures.

6° *Savonnage.* — Après développement, on donne quelquefois un savonnage léger et on porte au séchage.

Modifications à la méthode précédente.

Ces modifications portent surtout sur le remplacement des sulforicinates par d'autres acides sulfogras obtenus, soit avec l'oléine commerciale, soit avec les huiles de poisson ou

autres, et le remplacement des huiles de ricin par d'autres huiles végétales, animales ou minérales non sulfonées. En consultant le chapitre des matières premières et les passages relatifs aux huiles pour rouges turc, on pourra modifier à l'infini la composition des huiles entrant dans la fabrication de rouges et obtenir des couleurs résistant aux agents décolorants.

D'autres modifications peuvent être introduites à l'aide des mordants d'alumine.

Les mordants à l'*hyposulfite* sont d'un bon emploi pour les rouges devant résister aux agents de décoloration énergiques; associés avec les huiles précédentes, ils donnent de très bons résultats; on obtient une nuance rouge, tirant sur le ponceau.

On peut encore : préparer une huile spéciale sulforicinate-ricin comme précédemment, puis introduire dans cette huile un aluminate de soude.

On obtient une sorte de mordant-huile, que l'on emploie pour le huilage des cotons. On lave les cotons sur huile après séchage, et on mordance ensuite à la façon habituelle avec le mordant décomposable. Le reste des opérations s'exécute comme nous l'avons indiqué.

Voici ci-dessous la composition d'un de ces mordants. Pour 100 k. de coton, on opère :

1° *Débouillage.* — 2 % sel Solvay, 0.5 % sulforicinate.

2° *Huilage.* — Dans mordant-oil, sulforicinate-ricin.

1° 9 % sulforicinate d'ammoniaque.
7 — huile de ricin.
2 — ammoniaque.

2° 10 % sulfate d'alumine.
5 — sel Solvay.
7,5 — lessive caustique à 36° B.

3° 1 % acide tartrique.
1,5 — sel d'étain.
2 — ammoniaque.

On prépare séparément les trois mélanges précédents, puis lorsque chacune des solutions ainsi préparées sont bien limpides, on les mélange entre elles et on parfait au volume de *100 litres* devant servir pour le huilage de 100 k. de cotons secs.

On sèche sur ce mordant-oil, lave à grande eau, essore et sèche une seconde fois.

3° *Mordançage.* — On passe les cotons ainsi huilés et secs, soit au mordant décomposable à 8° B., soit au mordant à l'hyposulfite. On sèche, lave et teint.

4° *Teinture.* — Jusqu'à ébullition 1/2 heure ou 3/4 d'heure.

15 % alizarine pour rouge extra.
1 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
4 — sulforicinate.

On lave, passe en huile sulforicinate-ricin, sèche, vaporise et sèche fortement.

On obtient ainsi des gros rouges de toute beauté bien unis, pleins de nuance, vifs et de toute solidité aux agents de décoloration.

Enfin une autre méthode consiste à faire précéder l'opération du huilage dans le mordant-oil sulforicinate-ricin obtenu comme ci-dessus, d'un passage au tannin à 2 % ou 20 gr. de tannin par litre.

Les cotons débouillis lavés et essorés à fond, sont passés dans une solution très chaude de tannin en poudre à la façon habituelle. Lorsqu'on imprègne des cotons mouillées, on monte le bain d'avance, avec 20 gr. de tannin par litre et on nourrit 1/2 litre par chaque k. avec une solution à 10 gr. par litre, ce qui correspond à 2 % de tannin du poids du coton. On essore et étend à l'air. On procède au reste des opérations comme ci-dessus. Ces rouges tannés sont de toute solidité, le fixage des mordants d'alumine et d'étain est plus parfait, mais il y a un inconvénient à cette méthode ; c'est que les premières portions de coton qui passent dans le bain de mordant-oil, tirent plus de mordant que les dernières; autrement dit, le bain de mordant-oil ne fonctionne plus ici par imprégnation simple des cotons. A la faveur du tannin fixé sur ces derniers, il fonctionne en plus par précipitation du mordant : *huile*, *alumine*, *étain*, de sorte que les premiers cotons qui passent dans le bain neuf se chargent plus que les derniers qui passent dans un bain presque épuisé, malgré le mordant vierge qu'on ajoute à chaque k. passé pour nourrir le bain. Il faut, dans ce cas, imprégner par une autre méthode, et, d'un seul coup, toute la mise, de façon à obtenir une égale répartition du mordant.

Nous reparlerons plus loin de cette question que nous reprendrons plus longuement au chapitre Rouges économiques.

On peut, enfin, avec ces diverses méthodes, produire des rouges très solides en opérant par double teinture comme nous l'avons déjà vu à l'article précédent. Nous n'entrerons pas plus longuement dans ces modifications : nous nous étendrons plus longuement sur la méthode de double teinture, dans l'article suivant, qui est la base adoptée.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Toluylène Bordeaux B (*K. Œhler*).

(*Éch. n° 95.*)

Ce colorant se teint avec 5 °/₀ de soude et 20 °/₀ sulfate de soude. Il est bien soluble, unit et tire bien. La résistance à la lumière et la solidité à l'eau, au savon, aux alcalis, à l'acide et au soufre sont bonnes. Il résiste aussi à un chlorage faible. Un traitement par le fluorure de chrome augmente la résistance à l'eau et au savon. En teignant mi-laine ou mi-soie la fibre animale se teint un peu plus jaunâtre que le coton. Le colorant convient aussi pour peluche de lin à cause de sa solidité à la lumière et à l'acide. La soie se teint en bain de savon de dégommage coupé à l'acide acétique; les couleurs sont solides à l'eau.

Noir thiogène NA (*Meister, Lucius & Bruning*).

(*Éch. n° 96.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 133.

Violet aminogène R et bleu aminogène R (*Soc. Ind. chim. Bâle.*)

(*Éch. n° 97.*)

On teint le coton avec :

3 °/₀ violet aminogène R.
30 — sulfate de soude crist.

1 heure à 90-95°.

Le violet ainsi obtenu peut être diazoté et développé. On emploiera par litre d'eau :

2 gr. nitrite de soude.
7 — acide chlorhydrique à 21°.

On laisse tourner 1/2 heure, rince dans de l'eau légèrement acidulée, et développe avec 1 °/₀ β-naphtol et 1 °/₀ soude caustique par litre d'eau. Rincer et sécher.

Le bleu aminogène R se teint, se diazote et se développe comme le violet aminogène R.

Benzo azurine 3R (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 99.*)

Ce bleu direct pour coton donne sur bourre, filés et pièces, un bleu marine à reflet rougeâtre. On emploiera :

4 °/₀ colorant.
40 — sulfate de soude crist.
2 — soude calc.

La solidité est la même que celle des autres bleus directs.

Indigo katiguène RL (*Bayer*).

(*Éch. n° 100.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1904, p. 175.

Cet échantillon a été passé au sulfate de cuivre.

Brun katiguène 2R (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 101.*)

Ce nouveau colorant au soufre s'emploie à la dose de 10 à 20 °/₀, avec addition de sulfure de sodium, de soude calcinée et de sulfate de soude. Les teintures doivent être immédiatement rincées à leur sortie du bain, de préférence avec de l'eau acidulée à l'acide acétique, pour éliminer les alcalis, qui pourraient produire des stries jaunâtres.

On peut, après teinture, traiter par un mélange de bichromate de potasse, de sulfate de cuivre et d'acide acétique. Les teintures, sans ce traitement, ont une solidité convenable à la lumière, aux acides et au lavage, et résistent assez bien à la lessive bouillante ; les nuances chromatées sont un peu plus jaunâtres, mais résistent à la lessive bouillante. (Voir *Brun Katiguène V extra*, *R. G. M. C.*, 1902, p. 78.)

Benzo vert C (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 102.*)

Ce colorant direct pour coton se teint soit avec du sulfate de soude seul, soit avec du sel marin seul. On emploie, d'après les nuances à obtenir, de 1 °/₀ à 4 °/₀ de colorant et 10 °/₀ de sel marin. Il faut éviter le carbonate de soude, surtout en présence du cuivre.

Ce produit présente de l'intérêt pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine, car il teint à peu près à la même hauteur de ton le coton et les fibres animales. Il se laisse assez bien ronger au sel d'étain et parfaitement à l'hydrosulfite.

Bleus anthracène au chrome B, 2B, G et R (*Cassella et Man. lyon.*).

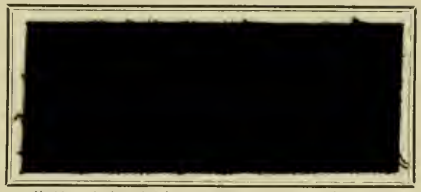
(*Éch. n°s 103 à 106.*)

Ces colorants pour laine peuvent s'appliquer sur laine mordancée au chrome, ou en un seul bain avec le bichromate, qu'on ajoute au bain même de teinture. On emploie de 2 à 4 °/₀ de colorant du poids de la laine.

Le premier procédé consiste à mordancer avec 3 à 4 °/₀ de bichromate de potasse et de 2,5 à 3 °/₀ de tartre, de la façon habituelle. On rince et teint ensuite en bain frais additionné de 3 à 6 °/₀ d'acide acétique, en entrant à 40°-60°, montant au bouillon en 20 à 30 minutes et laissant bouillir de une heure et demie à deux heures, puis on rince et sèche.

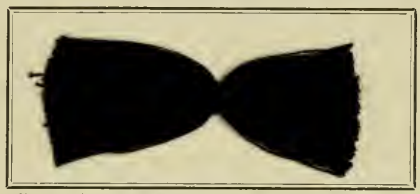
Pour appliquer le second procédé, on garnit le bain avec 1 à 4 °/₀ acide sulfurique, 10 °/₀ sulfate de soude cristallisé et la quantité nécessaire

N° 95. — **Bordeaux toluylène B** [*O.*].



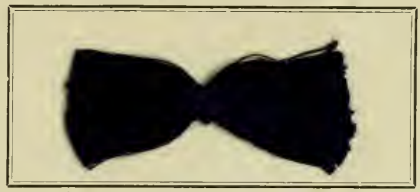
N° 96. — **Noir thiogène** (20 0/0) **N A** (20 0/0) [*M. L. B.*].

N° 97. — **Violet aminogene R** (3 0/0).

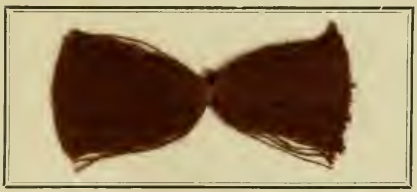


N° 98. — **Violet aminogène R** diazoté et développé **B-naphtol.**

N° 99. — **Benzo azurine 3 R** (1 0/0) [*By.*].



N° 100. — **Indigo katiguène R L** (10 0/0) [*By.*]



N° 101. — **Brun katiguène 2 R** (10 0/0) [*By.*].

N° 102. — **Benzo vert C** (1 0/0) [*By.*].

N° 103. — **Bleu anthracène au chrome G** (3 0/0) [*C.*].

N° 104. — **Bleu anthracène au chrome B B** (3 0/0) [*C.*].

N° 105. — **Bleu anthracène au chrome B** (3 0/0) [*C.*].

N° 106. — **Bleu anthracène au chrome R** (3 0/0) [*C.*].

de colorant. On entre à 40°-60°, chauffe au bouillon et y reste une heure; on refroidit le bain, y ajoute 1,5 à 3 % bichromate et fait bouillir encore 3/4 d'heure à 1 heure.

La solidité à la lumière de ces bleus vaut celle des bleus d'alizarine et des bleus cuvés, même dans les nuances claires. La solidité au lavage, au foulon, au décatissage, au carbonisage et au soufre est très bonne. Les effets de coton, ramie et soie artificielle se réservent bien en blanc dans la teinture en pièces

---

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 1er juin 1904.*

La séance est ouverte à six heures.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire ; Fél. Binder, Léon Bloch, Cam. Favre, Georges Forel, Ernest Keller, Alb. Keller-Dorian, Henri de Niederhæusern, Em. Nœlting, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Fél. Weber, Louis Zuber, Ch. Zundel, Fecd. Oswald. Total : seize membres.

M. Sieffert, chimiste à Neunkirchen, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Traité de chimie minérale de M. Moissan t. I, fasc. I ; t. III, fasc. I. — Le Comité de chimie remercie M. Moissan de l'hommage qu'il a fait à la Société industrielle de cette œuvre remarquable.

Demi-enlevage sur tannin. — M. Camille Favre adresse au Comité la lettre suivante, dont l'insertion au procès-verbal est votée :

« Par ces lignes, je viens me permettre une petite observation au sujet du procès-verbal d'avril, concernant le pli cacheté de M. Charles Zundel et le mien, traitant tous deux de demi-enlevage sur tannate d'antimoine. Mon procédé s'applique non sur tannin, comme celui de M. Zundel, mais bien sur tannate d'antimoine, contrairement à l'avis que ce dernier auteur a émis dans le texte de son pli. Je ne pense pas qu'il y ait lieu de rechercher la différence de ces résultats, et le but de ma lettre est simplement de la signaler au comité. »

Rouges et bruns de paranitraniline. Pli Cam. Favre, du 11 février 1903. — M. Cam. Schœn a répété les expériences de M. Favre et demande l'impression du pli cacheté suivi de son rapport, dans lequel il déclare n'avoir trouvé aucune antériorité dans cette question. — Adopté.

Traité sur le noir d'aniline. — MM. Félix Binder et Henri Schmid présentent le rapport suivant :

Le Comité de chimie nous a chargés d'examiner la 2me édition du *Traité sur le noir d'aniline*, publié par MM. Nœlting et Lehne. L'ouvrage en question tient compte de toutes les innovations qui se sont produites depuis l'apparition de la première édition. Mis à jour avec une exactitude scrupuleuse, il constitue actuellement un *vade-mecum* des plus utiles pour les chimistes qui s'occupent du noir d'aniline.

Revision du programme des prix. — Les modifications suivantes sont faites au programme des prix :

Prix 28, nouvel énoncé. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeur ou pour une couleur enlevage spécialement applicable à la laine ou à la soie, se détachant par simple lavage, et ménageant le blanc d'une façon complète et durable sans adjonction d'un blanc plastique destiné à masquer la coloration jaunâtre que prend la laine sous l'influence des produits de décomposition du colorant.

Prix 35. — Médaille d'argent pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal.

Prix 36. — Après « l'albumine sèche des œufs », ajouter : « ou du sang ».

Prix 40. — Mettre la dernière phrase en italique.

Prix 56. — Intercaler après : « gravure à l'eau forte » : « héliogravure ».

Les autres numéros sont maintenus.

Le secrétaire informe le Comité d'une soustraction arrivée au cabinet de lecture de la bibliothèque, où sont déposées les publications périodiques; il rappelle que des faits analogues se sont produits à diverses reprises, et déplore les difficultés qu'éprouve la Société à se mettre en garde contre les méfaits d'inconnus sans scrupule.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 10 juin 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures 10, sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents : MM. Balanche, E. Blondel, Broc, Calligé, A. Dubosc, Gasly, Houzeau, Justin-Mueller, Kurz, Lailler père, Maurice Lecœur, Kien, Masure fils, V. Michel, Picquet, Ch. Reber, Rund, G. Schwarz. Total : dix-neuf membres.

M. Baldensperger assistait à la séance.

Absent et excusé : M. O. Kohn.

Coton artificiel. — M. Reber père, comme suite à la communication faite à la dernière séance sur des fils de pâtes de bois, rappelle au Comité les articles de divers journaux sur un soi-disant coton artificiel. Ce dernier, d'après les publications faites, est produit en traitant la cellulose de fibres de bois de sapin par du chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique; on obtient ainsi une masse pâteuse qu'on fait passer par une filière; les fils qui en découlent sont passés par une faible solution de carbonate de soude, puis par de l'eau et séchés.

M. Justin-Mueller fait observer que ce procédé, ainsi que des procédés analogues, qui reposent sur l'emploi d'oxyde de cuivre ammoniacal pour rendre la cellulose pâteuse, sont employés concurremment pour la fabrication de soie et de crin artificiel, que les fils ainsi obtenus, lorsqu'ils sont très fins, ressemblent à la soie, et lorsqu'ils le sont moins ont l'aspect et la rudesse du crin. Il ajoute que ce genre de fils ne peuvent avoir ni la souplesse, ni l'aspect du coton; qu'en outre leur résistance à l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, sera toujours minime.

Dans la discussion, M. A. Dubosc prit en outre principalement part.

Plis cachetés ouverts à la dernière séance générale. — M. le Président en donne lecture, ce sont d'abord les nos 397 et 399, déposés par M. Léon Lefèvre et la Société anonyme des Matières colorantes de Saint-Denis; ils traitent de nouvelles couleurs substantives. Ces plis ont été remis à l'examen de M. Justin-Mueller.

Ensuite le n° 396, déposé par M. Thierry, traitant d'une liqueur. L'examen de ce pli a été confié à M. Gascard père.

Formation du noir d'aniline. — M. O. Piequet, qui est chargé de l'examen du pli Schlumberger, qui traite d'un noir d'aniline ne contenant pas dans sa formule de préparation de corps oxydants proprement dits, demande que cet examen soit joint à la Commission qui doit donner un compte rendu sur l'ouvrage de MM. Nœlting et Lehne sur le noir d'aniline, et que ces deux examens soient réunis en un seul. Le Comité se range de l'avis de M. Piequet. Ce dernier fait ensuite observer que, dans les diverses formules de préparation de noir d'aniline par oxydation, il entre des quantités très variées d'oxydants; qu'en général il n'y en a pas suffisamment, selon la théorie, pour l'oxydation de l'aniline en présence et que néanmoins on obtient par ces différents modes de préparation des noirs parfaitement employables. Notre collègue, qui a l'intention d'approfondir cette question à fond et de réunir les résultats qui en résulteront avec les travaux cités plus haut, exprime le désir de voir tout le Comité s'intéresser à la chose et que ses membres, dans la mesure du possible, s'associent à ces travaux, soit qu'ils feront part de leurs observations personnelles à ceux qui s'en occuperont particulièrement.

Une discussion intéressante à laquelle prirent part la plupart des membres suivait cet exposé, et le Comité approuve l'initiative prise par notre collègue.

Examen du pli cacheté n° 388 de M. Mattauch, concernant la priorité du grattage subséquent de l'article noir d'aniline au prussiate enlumine. — M. Justin-Mueller fait part au nom de la Commission, composée de MM. Victor Michel, René Kœchlin et du rapporteur, qui avait été chargée d'examiner ce pli, qu'elle n'a pas pu trouver d'antériorité concernant la simultanéité de l'application du noir d'aniline au prussiate matté et du grattage. La priorité en revient, par conséquent, à M. Mattauch. Le rapporteur, au nom de la Commission, demande l'impression du pli au *Bulletin* suivi du rapport le concernant. Accordé.

Les chlorures métalliques pour charger les cotons. — M. Justin-Mueller lit, au nom de M. Adolphe Beck, une étude sur l'emploi des chlorures pour la charge du coton. M. Beck passe en revue la particularité des différents chlorures en faveur ou contre leur emploi comme produits de charge. Il conclut que les propriétés des chlorures métalliques d'attaquer le coton en séchant à température élevée et la facilité avec laquelle ils se dissocient sous l'influence de la chaleur ne plaident pas en faveur de leur emploi pour la charge du coton. Qu'en les employant, la préférence devra être donnée au chlorure de calcium et cela en particulier pour le coton teint en noir d'aniline, car ce chlorure ne se dissocie qu'à une température rarement atteinte pendant le traitement des tissus. Le Comité demande lecture en séance générale de ce travail avec impression au *Bulletin*.

Dans la discussion qui suivait cette communication, M. E. Blondel dit qu'il a eu l'occasion d'imprégner alternativement des tissus de coton avec des solutions de chlorure de magnésium et de les sécher sur tambours; que ces tissus, malgré les opérations répétées, n'étaient pas altérés.

M. A. Dubosc fit ensuite remarquer que cela dépendait du genre de chlorure de magnésium qu'on employait, que le cristallisé ne donnait en général pas lieu à des altérations, que par contre le fondu, qui est, peut-être, le plus employé, donne facilement lieu à des accidents d'altérations, ce qui doit provenir de ce que le fondu contient des oxychlorures, tandis que le cristallisé en est exempt.

La séance est levée à 6 heures 50.

REVUE DES JOURNAUX

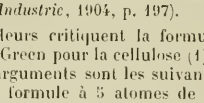
FIBRES TEXTILES

CELLULOSE (Sur la constitution de la), par MM. **C.-F. CROSS** et **E. J. BEVAN** (*Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1904, p. 197).

Les auteurs critiquent la formule proposée par M. A.-G. Green pour la cellulose (1).

Leurs arguments sont les suivants :

1° Une formule à 5 atomes de carbone, comme celle qui a été proposée,



qu'on peut envisager comme une sorte de semialdose de la forme générale $C^6H^{12}O^6 - H^2O$, s'accorde difficilement avec les expériences sur la manière dont la cellulose se comporte avec les alcalis. Tandis que toutes les monoses sont détruites par les alcalis rapidement et finalement avec rupture de la chaîne des carbones, les celluloses témoignent au contraire d'une résistance extraordinaire vis-à-vis des alcalis, car elles supportent la fusion à 180° avec des solutions d'alcalis caustiques concentrées. Les auteurs ont étudié de l'alcali-cellulose conservée durant deux années en vase clos et n'ont pu constater d'autre modification qu'une très légère hydrolyse. A ce point de vue, la cellulose non seulement diffère complètement des monoses, mais encore des hydrates de carbone complexes solubles, y compris l'amidon.

2° Les termes, alcali-cellulose, xanthate de cellulose (viscose), cellulose (hydrate), se produisent quantitativement. La cellulose ne subit, en fait de modification, que tout au plus un peu d'hydratation et peut-être d'hydrolyse. Les rapports quantitatifs précis dans ces corps donnent la preuve expérimentale que les groupes réagissants se réunissent en un agrégat de poids moléculaire élevé. Les xanthates à 12, 16, 24 et 48 atomes de carbone sont des termes bien définis de la décomposition de la viscose.

On peut, à un autre point de vue, critiquer la formule en C^6 de la cellulose. Cette formule s'appliquerait, en effet, aussi bien à l'amidon qu'à la cellulose. Mais les réactions chimiques de la cellulose n'ont pas encore été traduites en une formule, qui exprime seulement les réactions des termes ultimes, en particulier des termes OH et CO. Ces groupes sont toujours communs à tous les hydrates de carbone.

La nature complexe de l'amidon est établie sans conteste par l'étude quantitative des phénomènes

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, n° 89, p. 130.

d'hydrolyse. Il n'y a pas d'hydrolyse graduelle de la cellulose qui permette d'établir un rapprochement direct entre sa structure chimique et celle de l'amidon.

L'étude de l'hydrolyse de la cellulose ne fait que confirmer la nature complexe de ce corps.

3° L'existence d'un tétracétate de cellulose est mise en doute par M. Green. Les auteurs n'ont pas encore trouvé de preuve expérimentale de sa non-existence. Ils ont découvert un nouvel éther mixte (sulfoacétique) de la cellulose, de la formule empirique :

$$4.C^6H^7O^2 - SO^4 - (C^2H^3O^2)^{10}$$

La proportion de reste d'acide sulfurique, renfermé dans la molécule complexe, indique la grandeur de la plus petite molécule réagissante; il ne peut pas être question de la formule d'une monose.

Ce nouvel éther réagit comme un éther neutre, et le reste de l'acide sulfurique y est si solidement engagé qu'il montre une remarquable résistance à la saponification par les alcalis.

4° Les auteurs ont employé à diverses reprises la formule à 6 atomes de carbone, à cause de sa commodité, mais aussi parce qu'il est prouvé que, dans beaucoup de cas la cellulose se scinde en composés à 6 atomes de carbone et parce que le mode d'action des groupements OH et CO se laisse facilement exprimer par cette formule. En particulier, il est certain que les groupes CO sont de nature plutôt cétonique qu'aldéhydique.

Le rapprochement que fait M. Green entre les propriétés colloïdales de la cellulose et celles de la silice et de l'alumine, et la remarque qu'on n'a jamais songé néanmoins à abandonner les formules simples SiO^2 et Al^2O^3, ne sont pas correctes. Ces formules ne se rapportent, en effet, qu'à la composition de l'oxyde dans sa forme la plus simple, telle qu'elle est établie et justifiée par d'autres combinaisons des mêmes éléments, qu'on a pu étudier à l'état de gaz ou de vapeurs. Actuellement on ignore encore quelles sont les fonctions chimiques réelles des molécules simples SiO^2 et Al^2O^3, par rapport à celles de leurs agrégats.

On sait que, malgré toute une série considérable de modifications chimiques qu'on peut faire subir à la cellulose, la nature colloïdale originelle de celle-ci persiste toujours invariable. Rien ne le montre mieux que les deux réactions suivantes mises à profit dans la fabrication de la soie artificielle :

Cellulose : $H^2SO^4 + HNO^3$: collodion : cellulose dénitrifiée.
Cellulose : $NaOH + CS^2$: xanthogénate : cellulose régénérée.

Les propriétés colloïdales de la cellulose et de ses dérivés reparaissent inaltérées et sont donc intimement liées à sa constitution et à sa structure chimique. On sait que la cellulose hydrolysée, quand elle a été transformée en dérivés solubles, donne des solutions dont la viscosité est moindre, ou des produits cassants, quand on a affaire à des fils ou à des pellicules.

R.

MATIÈRES COLORANTES

DIAZO-AMINOFUCHSINE (Sur la) et la diazo-aminorosaniline, par MM. **L. PELET** et **W. REDARD** (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 644).

Le diazoïque de la fuchsine se transforme à chaud en acide rosolique; à froid, il se forme, d'après E. et O. Fischer, un composé intermédiaire, le chlorure de diazofuchsine instable, de la formule :

$$Cl - C \begin{cases} C^6H^4.CH^3.N = NCl \\ (C^6H^4.N = NCl)^2 \end{cases}$$

Les auteurs ont constaté qu'outre ce corps il se forme du chlorure de diazo-aminofuchsine, quand on ajoute à froid une solution titrée de fuchsine en quantité suffisante à une solution de nitrite exactement déterminée.

Il faut opérer en solution faiblement acidulée : tant que la réaction n'est pas terminée, la solution présente une coloration jaune, et l'on reconnaît la fin de la réaction à la coloration rouge que prend le liquide par suite de la présence de la fuchsine en excès. Deux molécules de fuchsine entrent en réaction avec 3 molécules d'acide nitreux.

Le produit, d'ailleurs instable, contenu dans la solution, ne peut être que le chlorure de diazo-aminofuchsine, correspondant à la formule :

$$Cl - C \begin{cases} C^6H^4.CH^3.N = N.NH.CH^3.C^6H^4 \\ C^6H^4 - N = N.NH - (C^6H^4)^2 \end{cases} \Big\rangle C - Cl$$

R.

TÉTRA-OXY-INDIGO (Essai de préparation du), par M. **F. HAYDUCK** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 2930).

La préparation de l'aldéhyde protocatéchique *o*.-nitrée se fait en faisant réagir l'acide nitreux sur l'aldéhyde en solution éthérée. L'aldéhyde nitrée, pour se condenser avec l'acétone, demande à ce que les groupes OH soient éthérifiés. L'éther diméthylique se prépare en faisant réagir le sel neutre de potassium sur le sulfate de méthyle. On le condense, en milieu alcalin, avec l'acétone et obtient le tétraméthoxy-indigo :

$$(CH^3O)^2C^6H^2 \begin{cases} NH \\ CO \end{cases} C = C \begin{cases} NH \\ CO \end{cases} C^6H^2(CH^3O)^2$$

Cet indigo cristallise en aiguilles violettes, soluble dans l'acide acétique, et se sublimant à 300° C. dans le vide.

R.

CHLORURE DE DIAZOBENZÈNE (Action du sur la diphénylamine, par MM. **LÉO VIGNON** et **A. SIMONET** (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 762).

Le phényldiazo-aminobenzène se prépare en ajoutant 1 molécule de nitrite de sodium en solution aqueuse à une solution alcoolique de 1 molécule chlorhydrate d'aniline et de un peu moins de 1 molécule diphénylamine. La température du mélange doit être de 18° à 20° C. : après un quart d'heure, on arrête la réaction en ajoutant 1 vol. 1/2 d'eau glacée. La réaction se passe d'après l'équation :

$$C^6H^5.NH^2 + (C^6H^5)^2NH + NO^2Na + HCl$$
$$= C^6H^5.N = N - N.C^6H^5{}^2 + NaCl + 2H^2O$$

On recueille un précipité jaune cristallin, très soluble dans l'alcool, qu'on purifie facilement par dissolution dans l'alcool et précipitation fractionnée par l'eau.

Ce corps est peu stable et se décompose lentement à l'air, à la température ordinaire, en noircissant. Chauffé, il commence à se décomposer à 100° C. et décrépite vers 180° C. Il est insoluble dans l'eau,

soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. En faisant passer un courant de HCl dans la solution benzénique, on obtient un chlorhydrate violet, peu stable.

L'action des acides met hors de doute la constitution du corps, car les acides étendus à 10 % le décomposent à 50-60°. Les produits de décomposition sont de l'azote, de la diphénylamine et du phénol, d'après l'équation :

$$C^6H^5.N = N_1C^6H^5)^2 + H^2O$$
$$= C^6H^5.OH + (C^6H^5)^2NH + N^2$$

Le corps se transforme en outre presque complètement en dérivé amido-azoïque quand on le chauffe à 70°, 48 heures.

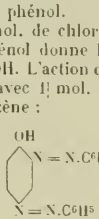
R.

COPULATION DU DIAZOBENZÈNE (Limite de et du phénol, par MM. **LÉO VIGNON** (*Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 764) (1).

On sait que les dérivés diazoïques se copulent avec les phénols pour donner des composés azoïques. Certains de ces composés peuvent être copulés à leur tour avec les dérivés diazoïques en donnant des bisazoïques.

L'auteur a cherché la limite de ces copulations successives, en prenant comme point de départ le diazobenzène et le phénol.

L'action de 1 mol. de chlorure de diazobenzène sur 1 mol. de phénol donne le paroxyazobenzène, $C^6H^5.N = N.C^6H^4OH$. L'action de 2 mol. de chlorure de diazobenzène avec 1 mol. de phénol donne du phénolbidiazobenzène :



La formation de ce corps représente la limite de la copulation : le phénoltridiazobenzène n'a pu être obtenu dans aucun cas.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Réactions dans la série du), par MM. **E. von GERICHTEN** et **K. WEILINGER** (*Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1904, p. 217).

Quand on fait réagir le chlorhydrate de toluidine ou d'aniline sur le *p.*-triaminotriphénylméthane et le *p.*-triaminotritolylméthane, il se produit un remplacement de la toluidine par l'aniline et *vice versa*. Dans les mêmes conditions, le *p.*-diaminodiorthotolylméthane se comporte différemment, ainsi que le *p.*-diaminodiphénylméthane, qui mènent tous les deux au *p.*-diaminophénylotolylméthane. Il était intéressant de chercher si, en partant du *p.*-diaminotriphénylméthane et en le traitant par le chlorhydrate d'*o*-toluidine, on arriverait au *p.*-diaminodiorthotolylphénylméthane ou seulement au *p.*-diaminotolyldiphénylméthane : un essai analogue était à faire avec le chlorhydrate d'aniline et *p.*-diaminoditolylphénylméthane.

En traitant à chaud le *p.*-diaminotriphénylméthane par un grand excès de chlorhydrate d'*o.*-toluidine et d'*o.*-toluidine, on obtint le *p.*-diaminoditolylphénylméthane, et inversement le *p.*-diaminoditolylphénylméthane avec le chlorhydrate d'aniline donna le *p*-diaminotriphénylméthane.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, n° 91, 1904, p. 204.

Les dérivés du triphénylméthane se comportent donc autrement dans cette réaction que ceux du diphénylméthane. Il se forme, comme produit intermédiaire, du chlorure de benzylidène, $C^6H^5CHCl^2$, qui se condense avec l'*o.*-toluidine ou l'aniline.

R.

ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE (Colorants dérivés de l'), par M. **C. LIEBERMANN** (1) (*Berl. Ber.*, 1903, p. 2913).

Le bleu d'aldéhyde protocatéchique ou protobleu dérive par oxydation de la leucobase obtenue, en condensant l'aldéhyde protocatéchique avec la diméthylaniline, en présence de chlorure de zinc. L'oxydation se fait en liqueur acétique avec MnO^2 ou PbO^2. Ce colorant teint les mordants de fer en noir, ceux d'alumine en bleu, à cause de la présence des hydroxyles en ortho.

Le dérivé diacétylé ne teint pas les mordants, mais teint la soie en vert : il en est de même du dérivé dibenzoylé. Le vert de pipéronal provient de la leucobase obtenue en condensant le pipéronal avec la diméthylaniline : c'est un dérivé méthylénique du protobleu, où les OH sont remplacés par CH^2O^2.

Le rouge d'aldéhyde protocatéchique ou protorouge s'obtient en oxydant au moyen de PbO^2 la leucobase, qui provient de la condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec le *m.*-aminophénol. Il teint les mordants métalliques et la soie en rouge. Les dérivés tétracétylés et dibenzoylés sont verts : corps peu stables.

Le protorouge donne un dérivé sulfoné, dont les solutions ont une fluorescence jaune, due à la chaîne fluoranique. Ce dérivé teint la soie en violet ainsi que les mordants, ceux d'alumine en rouge cochenille, ceux de fer en rouge sale. Les alcalis à l'ébullition saponifient le groupe sulfo et régénèrent la base non sulfonée.

R.

NOUVEAUX COLORANTS D'ANTHRACÈNE (Sur quelques), par MM. **P. FRIEDLAENDER** et **G. SCHICK** (*Zeits. Farben u. Textil Industrie*, 1904, p. 218).

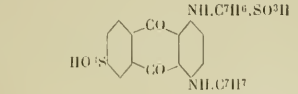
Les auteurs ont montré précédemment (2) que le vert d'alizarine cyanine et l'alizarine irisol se décomposent, sous l'action des acides, en hydrure de quinizarine et en *p.*-toluidine sulfonée.

Les mêmes produits de décomposition se forment dans la réduction et l'hydrolyse du bleu pur d'alizarine (F. Bayer). Celui-ci est une monotoluidoquinizarine, tandis que le vert de quinizarine (vert d'alizarine cyanine est une ditoluidoquinizarine. La substitution du reste de la toluidine aux deux hydroxyles phénoliques, se fait en deux phases : d'après un brevet de la maison F. Bayer, un seul hydroxyle entrerait en réaction, si l'on chauffe à 120° l'hydrure de quinizarine avec la toluidine, en présence d'un peu d'acide acétique glacial. Les auteurs ont trouvé que, dans ces conditions, on risque fort d'aller jusqu'au vert de quinizarine, et, d'après eux on opère avec plus de succès, en chauffant peu de temps, à 100°, avec très peu d'acide chlorhydrique, l'hydrure de quinizarine mélangé à 4 ou 5 fois son poids de *p.*-toluidine. On dissout dans l'alcool, saturé à la soude caustique et oxyde le

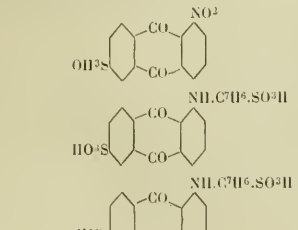
(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, n° 76, p. 110.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, n° 86, p. 47.

leucodérivé par agitation de la liqueur à l'air ; en acidant la liqueur, le bleu se sépare.

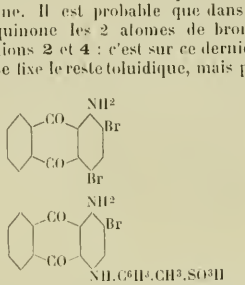
Vert d'anthraquinone GX. — Ce colorant acide vert (*B. A. S. F.*) présente une grande ressemblance avec le vert d'alizarine cyanine. L'acide sulfurique concentré le dissout en violet bleu, tandis que ce dernier se dissout en vert bleu. Bouilli avec une solution acide de sel d'étain, le vert d'anthraquinone se dissout pour la majeure partie ; l'addition de sel précipite déjà à chaud, un précipité cristallin jaune brunâtre ; le liquide filtré renferme de la *p.*-toluidine, en nature et sulfonée. Les caractères de ce précipité sont ceux d'un hydrure de quinizarine sulfonée. Si l'on admet qu'il s'agit de celui où le groupe sulfo est en *6*, le vert d'anthraquinone aurait la constitution suivante :



On peut préparer un pareil composé de diverses manières. En chauffant l'hydrure de quinizarine sulfonée avec la *p.*-toluidine, on obtient un vert de quinizarine monosulfoné, qui se distingue du vert d'anthraquinone par sa nuance un peu plus bleue, et par sa solubilité beaucoup moindre, mais semble par sulfonation pouvoir être ramené à ce dernier. Une autre méthode consiste à chauffer l'α-nitroanthraquinone monosulfonée avec des dérivés aminosulfo aromatiques en solution aqueuse, vers 200°, et à la transformer en sulfoalphylanthraquinones sulfonées. Le brome donne avec ces dernières un dérivé bromé, où le brome se laisse facilement remplacer par un reste alphyl.



Bleu pur d'alizarine. — Le produit commercial, cristallisé par dissolution dans l'eau ou l'alcool, est chimiquement pur : il renferme de l'azote, du brome et du soufre. La décomposition hydrolytique, au moyen de sel d'étain acide, se fait facilement, mais ne donne pas de résultats nets. Les produits de décomposition sont les mêmes que pour l'alizarinirisol et dans les mêmes proportions ; mais on constate aussi la présence du brome. Le colorant doit provenir de la dibrome — α — amidoanthraquinone, qu'on obtient d'après un brevet des *Farbenfabriken*, en laissant agir à l'étuve pendant 24 heures les vapeurs de brome sur l'amidoanthraquinone, étalée en couche mince. Le corps ainsi obtenu réagit facilement à l'ébullition sur la *p.*-toluidine en donnant à la fois un bleu difficilement soluble, et des violets rougeâtres facilement solubles, qu'on peut extraire par l'alcool. Le résidu, dissous dans l'acide acétique glacial ou le benzène, cristallise en longues aiguilles. Le dosage du brome montre qu'un seul des atomes de brome est remplacé par un reste de la toluidine. La sulfonation de ces aiguilles se fait facilement et donne un colorant identique avec le bleu pur d'alizarine. Il est probable que dans la dibrome-α-anthraquinone les 2 atomes de brome sont dans les positions **2** et **4** : c'est sur ce dernier, plus mobile, que se fixe le reste toluidique, mais pas exclusivement.



Les colorants étudiés, qui subissent facilement la décomposition électrolytique appartiennent à la série de la quinizarine. Il était intéressant de voir si d'autres groupes amido ou alphylido, dans d'autres fonctions, s'échangeraient aussi facilement avec l'hydroxyle. On fit l'essai avec la **1.5** diamido et la **1.5** di-*p.*-toluidoanthraquinone et le violet d'anthraquinone (*B. A. S. F.*) ; mais les résultats furent négatifs. Il se produit une réduction, mais non une décomposition de ces corps, et l'hydrolyse facile doit être considérée comme une caractéristique des dérivés (**1.4**).

R.

ALDÉHYDES (Nouveaux réactifs des), par M. **MAURICE PRUD'HOMME** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 169).

Le réactif de Schiff, pour la caractérisation des aldéhydes, consiste en une solution de fuchsine, décolorée par l'acide sulfureux.

J'ai trouvé deux nouveaux réactifs des aldéhydes, dont la base est aussi la fuchsine.

L'un est simplement une solution de fuchsine, décolorée par l'*hydrosulfite de soude*. L'autre est constitué par le dérivé diazoïque de la fuchsine, également rendu incolore par l'addition d'hydrosulfite.

Ils sont tous les deux très sensibles, mais le premier l'est, sans conteste, infiniment plus que le réactif de Schiff.

Pour établir la comparaison, on a préparé les solutions suivantes :

N° 1

100 gr. eau.
15 — solution fuchsine 1/1000.
1 — hydrosulfite.
1 SOH^2H^2.

N° 2

100 gr. eau.
15 — diazo de fuschine au 1/1000.
1 — 1 hydrosulfite.
1 — 1 SO^4H^2.

N° 3

100 gr. eau.
15 — solution fuchsine 1/1000.
5 — bisulfite à 34° B.
1 — SO^4H^2.

(Réactif de Schiff)

L'hydrosulfite est préparé avec le bisulfite à 34° et de la poudre de zinc, filtre après refroidissement et employé tel quel. A 10 c.c. de ces trois solutions, on ajoute une goutte d'aldéhyde formique commerciale. Les n°s 1 et 2 se colorent très rapidement, surtout le premier, et donnent une coloration violet-rouge bien plus intense que le réactif de Schiff.

L'aldéhyde benzoïque, qui n'agit que faiblement sur le réactif de Schiff, colore très vite en violet le réactif n° 1.

En opérant avec la *fuchsine acide*, on constate, avec les deux nouveaux réactifs, surtout avec le premier, une recoloration rapide, tandis que le réactif de Schiff reste presque insensible. On pourrait ajouter à ces nouveaux réactifs celui qu'on obtient en remplaçant, dans le n° 2, l'hydrosulfite par le bisulfite de soude 5 gr. . Il ne présente pas d'intérêt spécial.

Je ferai enfin remarquer que, par l'action de la chaleur, la recoloration de tous ces réactifs, en présence d'aldéhydes, est grandement activée.

Séries de nouveaux colorants

I. La solution de fuchsine ou de fuchsine acide, décolorée par l'hydrosulfite, additionnée d'un peu d'acide sulfurique et chauffée, donne de nouveaux colorants rouges, différents des fuchsines.

II. La solution de fuchsine ou de fuchsine acide, décolorée par l'hydrosulfite, additionnée d'acide et d'aldéhyde formique et chauffée, donne un violet-rouge.

III. La solution de diazo de fuchsine, décoloré par l'hydrosulfite, additionnée d'acide et d'aldéhyde, donne un violet.

Avec l'aldéhyde benzoïque, on obtient un bleu, soluble dans le cas de la fuchsine acide.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. E. **NOELTING** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 171).

Vous m'avez chargé d'examiner un pli cacheté de MM. Prudhomme sur de nouveaux réactifs des aldéhydes et sur des séries de nouveaux colorants.

Les réactions de M. Prudhomme sont entièrement nouvelles et fort intéressantes; je vous propose, en conséquence, de demander l'insertion du pli au *Bulletin*.

En faisant réagir la formaldéhyde et la benzaldéhyde sur la fuchsine diazotée décolorée par l'hydrosulfite, M. Prudhomme a obtenu, dans le premier cas, un colorant violet, dans le second un bleu. J'ai répété l'expérience de M. Prudhomme et j'ai appliqué sa réaction à toute une série d'aldéhydes que j'avais à ma disposition. La réaction a eu lieu dans tous les cas. Ainsi, avec les trois nitro-benzaldéhydes, les trois oxy-benzaldéhydes, la *m*-toluylaldehyde, la *p*-chloro-benzaldéhyde, l'*o*- et *p*-amidobenzaldehyde, l'*o*-sulfo benzaldehyde, l'aldehyde protocatechique, la vanilline, l'isovanilline, la méthylvanilline, le piperonal, la phénylacétaldehyde, il s'est formé des colorants bleus analogues à celui de la benzaldéhyde

MORDANTS

MORDANÇAGE. Étude du en étain, fer, et alumine sur soie, par M. le Dr **PAUL HEERMANN**. — **Rapport sur ce travail**, par M. **LÉON BLOCH** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 159).

Le Comité de chimie a bien voulu me confier l'étude du travail du Dr P. Heermann concourant pour le prix N° 15. Les conditions de ce prix se trouvent formulées par votre programme de la façon suivante :

N° 15. Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante : Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles, et quelles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux?

Je suis porté à croire qu'en rédigeant ces conditions vous avez surtout pensé au coton. C'est ce dernier textile surtout qui se trouve être le textile spécialement désigné pour être mordancé métalliquement. Mais le cas se présente également avec les fibres animales, et, comme votre formule ne porte que l'expression générale de « fibres textiles », nous devons, il semble, étendre la question à toutes ces dernières. Partant de ce principe, j'ai pensé que le travail du Dr Heermann, qui porte spécialement sur la soie, devait être admis à concourir au prix que vous avez proposé.

L'auteur a étudié, pour répondre au programme, la teinture ou mordançage primaire, c'est-à-dire celle obtenue par immersion simple, dans laquelle l'attraction de la fibre, pour le mordant, est seule en jeu. Son travail répond à trois questions :

1° Quels sont les sels qui abandonnent leurs bases directement à la fibre? L'auteur s'en tient, sur ce point, à l'étain, le chrome, le fer et l'alumine. Bien que d'autres sels se trouvent partiellement dans ce cas, il s'en est tenu, dit-il, à ceux amplement connus et usités.

2° Quelles sont les fibres textiles capables d'attirer directement la base? L'auteur cite, en toute première ligne, la soie du ver du mûrier, puis les autres soies, telle la tussah, puis il relègue bien loin, dans la faculté de fixer directement des bases métalliques, la fibre végétale : le coton.

Le Dr Heermann prétend que ce dernier ne possède qu'une affinité primaire très faible pour le mordant métallique, et que ses essais pour trouver une loi fixant les conditions de teinture ou de mordançage du coton en solution de sels métalliques par méthode directe n'ont pas abouti. Il ne lui resta, dit-il, qu'à fixer ses études sur la seule fibre s'y prêtant, la soie, et, pour ne pas se vouer à une matière unique, il se servit parallèlement de soies grèges et cuites, afin d'étudier comparativement les facultés d'absorption de la séricine et celles de la fibroïne.

Je suis obligé d'ouvrir ici une parenthèse pour protester contre l'opinion du Dr Heermann, refusant au coton la faculté d'enlever directement des oxydes métalliques à leurs solutions salines. Nous savons, au contraire, que, dans certaines conditions, il y a des solutions de sels métalliques abandonnant très facilement de notables quantités de base à la fibre végétale. Je n'ai qu'à rappeler les solutions alcalines d'oxyde de chrome, abandonnant la presque totalité de leur oxyde à l'étoffe, — réaction Horace Kœchlin, et la solution obtenue en mélangeant du nitrate de fer, de la glycérine et de l'ammoniaque, donnant à la teinture directe de francs et beaux chamois de fer, — donc, des teintures ou mordançages primaires absolument. J'ai été forcément amené à cette petite digression pour répondre à l'affirmation du Dr Heermann au sujet de l'incapacité supposée au coton d'appeler des oxydes métalliques du milieu de leurs dissolutions.

L'auteur s'est donc borné à étudier le mordançage

de la soie, et c'est cette étude qui répond à la question :

3° Quelles sont les conditions les plus favorables dans lesquelles les bases métalliques se trouvent abandonnées à la fibre ?

Il partage l'étude de ces conditions en quatre chapitres :

La *durée de l'immersion*, la *température* du liquide, sa *concentration*, sa *basicité*.

L'auteur a entrepris, pour fixer les conditions les plus favorables dans ces quatre chapitres, de nombreux essais. Il en décrit plus de 500. Ils sont faits comparativement et de façon raisonnée pour chaque chapitre. Les résultats donnés par les pesées des fibres sont corroborés par les pesées des cendres. J'ai refait un certain nombre des essais du Dr Heermann, choisis dans les quatre chapitres traités, c'est-à-dire quant à la *durée* de l'opération de la trempe, de la *température*, de la *concentration* et de la *basicite* du liquide. Votre rapporteur a pu exécuter ce travail grâce à l'hospitalité qui lui a été gracieusement offerte à l'école de chimie par son directeur M. Nœlting.

Je n'ai pas obtenu des résultats absolument concordants comme *quantités* d'oxydes métalliques fixés, avec ceux du Dr Heermann, et il fallait s'y attendre ; mais j'ai obtenu à peu près les mêmes *relations* que lui ; je suis donc autorisé à confirmer l'exactitude des règles qu'il a établies, et qui se trouvent clairement résumées dans les tableaux qu'il a dressés. Je me suis permis d'indiquer mes chiffres à côté des siens dans son travail original ; il est facile de s'y reporter.

Je ne vous décrirai pas par le menu le travail considérable du Dr Heermann, mais je voudrais vous indiquer sommairement les résultats obtenus. Les mordants employés sont : pour l'étain, le tétrachlorure ; pour le chrome, le chlorure ; pour l'alumine, l'acétate ; pour le fer, un sulfate basique.

Pour la durée de l'immersion, il se trouve que l'abandon de la base à la fibre va d'abord en augmentant avec la durée de la trempe. Le maximum de l'oxyde métallique fixé se trouve, selon le mordant, obtenu entre 6 heures et 2 jours de contact. Dès que le point culminant d'absorption, pour l'étain, se trouve dépassé, il y a de nouveau perte de poids. Cette diminution de poids ne provient pas de la redissolution d'une partie de l'oxyde déjà fixé, mais de l'attaque de la fibre par le bain. Ceci est prouvé par les résultats que donnent les pesées de cendres. Pour les mordants de fer et de chrome, la saturation une fois obtenue, le poids reste constant, même après prolongation excessive de l'immersion.

Pour la température, l'auteur (adoptant la durée moyenne de 6 heures d'immersion) vérifie les différences obtenues en allant graduellement de 0° à 30° C. de 5 en 5°. L'étain et le fer se fixent de même entre 0 et 30° sur la soie cuite, tandis que la soie grège prend des proportions qui vont en augmentant avec la température. J'ai eu la curiosité de chercher l'effet obtenu en montant au delà de la température étudiée dans le travail du Dr Heermann, et j'ai constaté qu'à 50° C. l'effet utile obtenu avec le tétrachlorure d'étain est sensiblement inférieur à celui donné à 30° C., température extrême des essais du Dr Heermann. Cette diminution de poids, constatée par la température plus haute du bain, n'est certainement due qu'à l'action corrosive du sel stannique, et, si je me permets de citer cet essai, c'est qu'il confirme ce qu'on pouvait supposer. Pour le chrome, l'oxyde se fixe, dans les mêmes proportions, entre 0 et 30° sur la soie grège, alors que la soie cuite prend des proportions qui augmentent avec la température ; donc l'effet est en sens opposé avec celui de l'étain et du fer, alors que pour l'alumine les deux soies agissent dans un sens identique.

Pour la concentration des bains, nous arrivons au chapitre le plus important, en ce sens qu'il s'agit ici non seulement de déterminer les conditions les plus favorables de l'abandon des bases, mais encore des conditions les plus économiques à fixer et à établir.

Ce chapitre réserve quelques surprises. En effet, s'il y a des mordants qui abandonnent leur oxyde plus volontiers dans des solutions concentrées, — jusqu'à une certaine limite, bien entendu, au delà de laquelle il n'y a plus de profit, — il y en a d'autres qui se comportent différemment. L'immersion pour les essais de concentration est fixée à 6 heures et la température à 15° C. Les liqueurs ferriques et stanniques sont prises à partir de 50° B., le chrome à 30°, l'alumine à 15° allant ensuite en descendant de 5 en 5°. Le tétrachlorure d'étain à haute concentration ne donne que peu de gain de poids, et il n'y a pas de marche régulièrement ascendante en ce cas. Pour la soie grège, il y a fixation abondante de base vers 15° B. et le maximum pour la soie cuite se trouve aux environs de 25°. Ces conditions se répètent à peu près pour le fer. Les solutions les plus concentrées n'agissent guère, et c'est vers 35° que l'on constate le maximum d'utilité. Les marches ascendantes et descendantes de l'absorption se trouvent, du reste, plus régulières pour le fer que pour l'étain.

Pour le chrome, les deux soies se comportent de même. C'est à 30° B. qu'on constate le maximum d'oxyde déposé, et il y a une grande régularité de descendance en diminuant la concentration.

Pour l'alumine, il y a à constater une fixation de base plus avantageuse en solution faible à 5° qu'en solution plus forte. On peut résumer en disant que les solutions concentrées stanniques et ferriques se comportent passivement. Puis, en diminuant la concentration, le maximum d'effet utile atteint, l'absorption ira en diminuant avec la richesse du sel. Le chrome agit normalement et régulièrement, donnant son maximum à la plus haute concentration. Pour l'alumine, il y a anomalie en ce sens que la solution à 5° B. donne plus d'effet que celle à 10° et celle-ci plus que celle à 15°.

Le Dr Heermann fait aussi une étude sur la façon de travailler spécialement le mordant d'étain sur la soie le plus économiquement, c'est-à-dire avec le minimum de perte en métal. Cette étude a une grande importance, vu qu'en certaines régions cette opération de mordançage à l'étain sur la soie se fait sur une grande échelle. L'industriel que cette fabrication intéresse lira ce chapitre avec intérêt et y trouvera d'utiles conseils. La question des mordançages répétés en solutions stanniques faibles s'y trouve soulevée. Elle n'y est pas résolue, et l'auteur se réserve d'y revenir. Je me permets de faire ici l'observation suivante : « S'il était démontré qu'il y a une certaine économie d'étain, à mordancer par trempes successives en solutions plus faibles qu'en une seule plus concentrée, il resterait à voir si cette économie ne se trouve pas annulée par la dépense de plus nombreuses manipulations et par la perte de temps. »

J'arrive au dernier chapitre, qui traite du :

Degré de basicité des liqueurs salines et de l'influence de ce degré sur l'abandon de la base. L'importance de cette question est considérable, car la qualité du sel vis-à-vis de la fibre change avec le degré de basicité. L'auteur, expliquant sa façon de désigner les divers états de basicité, indique une explication ingénieuse. Il appelle chiffre de basicité le quotient des quantités d'acide absolu et de métal absolu. Par cette équation, le chiffre de basicité du sel normal $SnCl_2$ est de 1.23. Le chiffre 1 représentera le sel stannique aussi basique que possible, c'est-à-dire amené au point où il commence à éliminer des flocons d'hydrate d'oxyde d'étain. Le Dr Heermann a constaté qu'un excès d'acide, jusqu'à une certaine limite, est indifférent quant à l'abandon de l'oxyde à la fibre, et un excès de base très favorable pour l'étain. Pour le fer, comme le mordant le plus communément employé, se trouve être un sulfate basique, l'auteur a augmenté d'un coté cette basicité jusqu'à l'obtention de flocons d'hydrate de fer qui ne se redissolvaient plus, chiffre de basicité 1.87, et est remonté en sens contraire jusqu'au chiffre 2.33, en passant par le sel normalement employé, chiffre de basicité 2.

Le résultat est fort régulier et la soie, qui augmente de 10 % de poids avec le sel le plus basique, voit diminuer son gain proportionnellement jusqu'à 3 %. Pour le chrome, la fixation de l'oxyde métallique augmente également avec la basicité et diminue avec elle jusqu'à disparition. L'alumine se comporte comme l'étain, toute proportion gardée.

Pour nous résumer : l'étain et l'alumine abandonnent à peu près autant de base de leurs solutions plus acides que celles normalement basiques ; le fer abandonne moins de base à mesure que la richesse du bain métallique en oxyde diminue ; le chrome est dans le même cas. En revanche, le mordançage se trouve être uniformément plus riche pour les quatre métaux, quand la basicité de leurs sels est plus grande que celle normale.

Messieurs, je suis arrivé au bout de mon examen. Nous nous trouvons en face d'un travail très ardu, très consciencieux et très considérable. Il y a là une somme d'efforts que nous devons récompenser. Je vous propose, messieurs, en conséquence, de décerner à l'auteur, M. Paul Heermann, une médaille d'argent (1).

Ci-joint le détail de mes expériences qui ont porté sur de la soie cuite :

Expériences de contrôle

Les échevettes furent sechees jusqu'à pesées concordantes, sans dépasser, à l'étuve, la température de 40° C. Mouiller dans de l'eau tiède, exprimer, mordancer, laver dans de l'eau tiède 5 minutes, puis dans une eau légèrement ammoniacale, exprimer et secher jusqu'à pesées concordantes, sans dépasser 40° C.

Durée de la trempe.

Tétrachlorure d'étain à 30° B., à 15° C. :

				Résultats Heermann.
15 minutes de trempe.	Gain en poids.		14.65 %	17.70 %
6 heures	—	—	16.28 —	19,85 —
24 —	—	—	17.48 —	19.06 —
48 —	—	—	17.80 —	19.15 —

(1) D'accord avec ces conclusions, la Société industrielle, dans sa séance du 30 mars, a décidé de décerner une médaille d'argent à M. le Dr Heermann.

Température des trempes.

Tétrachlorure d'étain à 30° B., 6 h. de trempe :

			Résultats Heermann.
10° C.	Gain en poids	13.60 %	15.94 %
30° —	—	13,15 —	16.00 —
50° —	—	9,48 —	

Concentration du liquide.

A 15° C., 6 h. de trempe :

			Résultats Heermann.
$SnCl^2$ à 45° B.	Gain en poids	8.34 %	9,45 %
$SnCl^2$ à 30° B.	—	16,28 —	15,79 —
$SnCl^2$ à 16° B.	—	4.48 —	5,35 —

Basicité du sel.

De l'oxyde stannique fut dissous dans du tétrachlorure d'étain jusqu'à saturation, pour avoir ainsi à côté du sel normal, le sel le plus basique. Cette solution fut ensuite ramenée à 30° B., et elle donne à :

		Résultats Heermann.
15° C., trempe 6 h., un gain de poids	18,45 %	18.95 %
alors que le sel normal habituel $SnCl^2$ donne, dans les mêmes conditions	16,28 —	15,79 —

DEMI-RÉSERVE sur mordant tannin émétique, pli cacheté n° 1273 du 22 juillet 1901, par M. **HENRI BOURRY FILS** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 167).

Le présent pli a pour but d'établir la priorité pour l'article suivant :

Sur tissu mordancé en tannin-émétique on imprime, en une seule fois :

1° La réserve :

5 lit. à 10° épaississant amidon.
2 k sel d'étain.
730 gr. sulfocyanure d'ammoniaque.
1 lit. huile de ricin.

puis, 2° réserve à la soude caustique.

On passe au Mather et Platt et dégomme en craie à 60-70° C. Après teinture, on lave, savonne et chlore.

On obtient ainsi des fonds camaieux dont la différence de nuance variera suivant la concentration de la réserve n° 1.

MÊME SUJET, pli cacheté n° 1303, du 28 novembre 1901, par M. **HENRI BOURRY FILS** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 167).

Le présent pli a pour but de prendre date pour une fabrication permettant d'obtenir des effets camaieux sur tannate d'antimoine.

Les échantillons ci-joints (1) ont été obtenus de la façon suivante :

Sur tissu préparé en tannin-émétique, on imprime le rongeant à la soude caustique et passe deux minutes au Mather et Platt. On surimprime alors une couleur au sel d'étain, dont la concentration variera suivant les effets à obtenir.

On dégomme en craie à 70° et teint.

Après teinture, savonnage et chlorage. On obtient, de cette façon, des blancs très purs.

(1) Ces échantillons sont déposés au secrétariat de la Société industrielle.

RAPPORT sur les travaux précédents, par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 168).

Vous avez bien voulu me charger de l'examen de deux plis de M. Bourry, concernant des demi-rongeants sur tannate d'antimoine. J'ai répété les expériences de l'auteur qui imprime de la soude caustique sur tannin émétique, vaporise deux fois 2 minutes et surimprime du sel d'étain ; on obtient ainsi un demi-rongeant enlevé par le rongeant blanc.

D'autre part, il imprime une couleur contenant :

5 lit. 4/10 épaississant amidon.
2 k. sel d'étain.
730 gr. sulfocyanure d'ammonium.
1 lit. huile de ricin.

et surimprime le rongeant à la soude caustique, ce dernier devant être réservé par la première couleur demi-enlevage.

N'ayant pas obtenu de résultat très satisfaisant avec ce dernier procédé, je me suis mis en rapport avec l'auteur, qui a modifié son demi-rongeant comme suit :

5 lit. 4/10 épaississant amidon et adragante.
4 k. sel d'étain.
1590 gr. sulfocyanure d'ammonium.

N'ayant relevé aucune priorité dans ce genre de fabrication, je vous propose l'insertion de ces plis au *Bulletin* suivi du présent rapport.

TEINTURE

INFLUENCE DU MERCERISAGE sur la teinture du coton, par MM. **W. SCHAPOSCHNIKOFF** et **W. MINAIEFF** (*Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1904, p. 163).

Une première communication des auteurs avait trait à l'indigo (1). Le présent travail a pour objet l'étude des *colorants directs* (substantifs), des *colorants basiques* et des *couleurs à mordants*. Les auteurs se sont heurtés à des difficultés pour l'évaluation du colorant fixé ou bien restant dans le bain de teinture, et ont finalement adopté, en la modifiant, la méthode de Liebig pour le dosage du soufre dans les composés aromatiques sulfonés. Les colorants mis en œuvre ne renfermaient pas moins de 3 ou 4 groupes sulfoxyles. Bleu diamine 3B (*C.*), Bleu Chicago (*L.*), Bleu pur diamine (*C.*), Bleu dianile (*K.*), Violet oxamine (*B.*).

Les échantillons de coton mercerisé et non mercerisé étaient teints dans le même bain, chauffé à 24° C. et porté peu à peu à l'ébullition. La solution du colorant 5 gr., additionnée de 50 gr. sel marin, dans 1 litre d'eau, était ajoutée peu à peu au bain de teinture. On constata immédiatement que le tissu mercerisé se teint bien plus vite.

Pour l'analyse, on prélève 100 centimètres carrés de tissu, qu'on met avec de la potasse caustique pur dans une capsule d'argent. La fusion étant achevée, on ajoute peu à peu du salpêtre, en tout 1/8 du poids de la potasse, et l'on chauffe à nouveau. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, sature l'alcali à l'acide nitrique, précipite à chaud avec le chlorure de baryum et pèse le sulfate de baryte. La moyenne des résultats a donné :

(1) Voy. *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 288.

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Colorant = 0,02034 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 150,2.

N° II. — *Tissu mercerisé.*

Colorant = 0,02847 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 139,97.

On a ensuite teint un échantillon mercerisé, à la nuance du n° I. Les résultats comparatifs donnèrent :

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Colorant = 0,02034 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 159,2.

N° III. — *Tissu mercerisé.*

Colorant = 0,013539.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 66,5.

On voit donc qu'un tissu non mercerisé demande environ 50 % de colorant tétrazoïque en plus qu'un tissu mercerisé, pour avoir la même intensité de ton.

Les colorants basiques se fixent au tannin, et la quantité de colorant fixée est fonction de celle du tannin absorbé. Le tissu, mercerisé ou non, était plongé deux fois dans une solution de tannin à 14 gr. par litre, exprimé à la machine et enroulé sur une baguette de verre. Au bout de 2 heures, on le repassait dans un bain de tannin frais, et le laissait jusqu'au lendemain, enroulé. Sans le laver, on le passait dans un bain, renfermant par litre 13 gr. de sulfate de fer et 16 gr. d'acétate de soude, 2 fois de suite, 1 minute 1/2, à 50°, en laissant un intervalle de 10 minutes entre 2 opérations, pour permettre au fer de s'oxyder à l'air. L'échantillon non mercerisé était violet noir ; le mercerisé noir noir. Le tannin était évalué au moyen du fer provenant de la combustion de 100 centimètres carrés de tissu.

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Tannin = 0,0167 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 71,4.

N° II. — *Tissu mercerisé.*

Tannin = 0,0234 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 140,1.

Pour voir quel était le maximum de tannin absorbé, on plongea des bouts de tissu 1 heure dans la solution de tannin. Enroulés sur une baguette de verre, ils restèrent 26 heures avant d'être passés en fer.

N° III. — *Tissu non mercerisé.*

Tannin = 0,0215 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 71,2.

N° IV. — *Tissu mercerisé.*

Tannin = 0,0302 gr.
Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 140,5.

Le rapport des quantités de tannin reste parfaitement constant.

Un essai fut fait avec un tissu mercerisé de manière à obtenir la nuance du n° I non mercerisé.

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Tannin = 0,0167 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 139.

N° V. — *Tissu mercerisé.*

Tannin = 0,0120 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 71,8.

Le rapport entre les quantités de tannin fixées par un tissu mercerisé et un tissu non mercerisé, pour arriver, avec le fer, à la même nuance, sont à peu près dans le rapport de 140 à 100.

Pour les colorants se fixant sur mordants, les auteurs ont mordancé du tissu en chrome, fer ou manganèse, et dosé l'oxyde fixé sur lui.

Mordants de chrome. — Le mordant de chrome alcalin, qui renferme de la soude caustique concentrée, est capable de merceriser le coton, ce qui eût faussé les résultats : il a donc été rejeté *à priori*.

On a employé un sel de chrome basique, ainsi composé :

372,4 gr. alun de chrome.
70,7 — soude calcinée.
49,2 — sulfate de soude
1000 — eau.

Les échantillons furent foulardés deux fois dans ce bain, enroulés, laissés une nuit, vaporisés 2 minutes sans pression et lavés à fond. Le tissu mercerisé est d'un vert plus foncé que le non mercerisé. Les échantillons furent calcinés et l'oxyde dosé.

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de chrome = 0,0052 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 67,6.

N° II. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de chrome = 0,0077 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 148,8.

Un autre mordant fut essayé :

{ 400 gr. alun de chrome.
/ 2000 — eau.
{ 76 — soude calcinée.
/ 1000 — eau.

Les échantillons y furent plongés 1 heure, exprimés, vaporisés 2 minutes sans pression, passés en soude à 20 gr. par litre à 75° C., et lavés à fond.

N° III. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de chrome = 0,0083 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 130.

N° IV. — *Tissu mercerisé*

Oxyde de chrome = 0,0064 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 77,1.

Dans une autre série, les échantillons furent foulardés 2 fois à la machine; enroulés, laissés une nuit, vaporisés 2 minutes sans pression et passés en soude, comme plus haut.

N° V. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de chrome = 0,0076 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 131.

N° VI. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de chrome = 0,0058 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 76,3.

Les résultats des deux dernières séries sont en contradiction avec ceux de la première. Aussi les auteurs s'abstiennent-ils de toute interprétation.

Mordants de fer. — Les échantillons furent foulardés 2 fois en pyrolignite de fer à 8°B, exprimés, séchés et passés en craie, à 5 gr. par litre, à 80° C.

Le dosage de l'oxyde de fer a donné :

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0163 gr.

Pour cent.... { Absolu : 100. / Relatif : 118.

N° II. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0138 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 84,7.

Les conditions de mordançage furent variées. Des échantillons furent plaqués 2 fois en pyrolignite de fer, laissés 2 heures enroulés, plaqués une troisième fois, laissés toute la nuit, vaporisés 5 minutes sans pression, lavés, passés en craie. Il y avait peu de différence dans la nuance des chamois.

Autre essai : dans 667 gr. d'eau régale, on ajoute peu à peu 1577 gr. de sulfate de fer : 2 litres du mélange sont étendus avec 70 lit. d'eau. On foularde 2 fois et passe dans une solution de 1/2 litre de soude caustique à 23° B. et 70 litres d'eau.

N° III. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0057 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 129,5.

N° IV. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0044 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 77,2.

Autre essai : On dissout 85^{gr},5 de sulfate de fer dans 9 c. c. d'eau et 14^{cm3},25 d'acide sulfurique à 66° B, et 6^{cm3},26 de chlorate de soude 1 : 1 ; on ajoute 125 gr. d'acétate de plomb, 15 gr. d'acide acétique à 60° B. et 1165 c. c. d'eau. On foularde 2 fois et vaporise 6 minutes.

N° V. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0296 gr

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 134,5.

N° VI. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de fer = 0,0220 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. / Relatif : 74,3

Mordant de manganèse. — On dissout 280 gr. de chlorure de manganèse dans 1 litre d'acétate de soude à 12° B. Les échantillons sont foulardés 2 fois, puis passés en soude caustique à 3° B. et chromés avec 30 gr. bichromate de potasse dans 1 litre d'eau à 40°.

Le tissu mercerisé est plus foncé.

N° I. — *Tissu non mercerisé.*

Oxyde de manganèse = 0,0560 gr.

Pour cent .... { Absolu : 100. Relatif : 88,9.

N° II. — *Tissu mercerisé.*

Oxyde de manganèse = 0,0630 gr.

Pour cent..... { Absolu : 100. Relatif : 112,5.

La méthode employée dans le cas des colorants basiques et des couleurs à mordants, pour évaluer l'influence du mercerisage sur la fixation de ces deux classes de colorants, nous paraît défectueuse. Dans le premier cas, on dose le pouvoir absorbant relatif que possèdent le coton mercerisé et le coton non mercerisé, vis-à-vis du tannin: voilà tout ce qu'on peut dire. Cette constatation faite, il eût été bon de teindre en colorants basiques du tissu mercerisé ou non mercerisé, mordancés en tannin et émétique, l'un et l'autre dans les mêmes conditions, au lieu d'admettre que les résultats de la teinture ne dépendent que de la quantité de tannin fixée. Mais le mieux serait, semble-t-il, d'imprimer, sur tissu mercerisé et non mercerisé, des couleurs vapeur *renfermant des proportions variables de tannin et d'un colorant appartenant à une des diverses classes des colorants basiques, par exemple violet hexaméthylé, bleu méthylène, safranine, auramine, etc., de vaporiser à fond et de passer en émétique. On tirerait certainement de ces essais un enseignement profitable.*

De même pour les couleurs à mordants. Quel intérêt présente la précipitation, par réaction chimique et le dosage des oxydes de chrome ou de fer, déposés dans la fibre mercerisée ou non mercerisée? On sait que dans la première, le canal, où peut se déposer l'oxyde, s'est considérablement rétréci, ce qui expliquerait certains des résultats obtenus. A notre sens, des essais de couleurs vapeur avec alizarine, bleu d'alizarine, gallocyanine, etc., donneraient des résultats autrement intéressants.

R

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Préparation d'anthraquinone α-sulfoniques [*Bayer*] add. 2634 du 11 déc. 1903-3 juin 1904 au B. F. 333144.

Addition confirmant la protection, par le brevet principal, de la transformation des anthraquinones α-sulfo en produits azotés.

Production d'acide indoxylique et d'indoxyle [*Badische*] (B. F. 338458, 26 mars 1903-24 mai 1904).

Dissoudre 24 k. phénylglycocolle *o.*-carboxylate de Na dans 100 lit. d'eau ; mélanger avec 150 k. soude caustique à 40° B. ; évaporer dans le vide et chauffer à 200° C.

Délayer 195 k. de phénylglycocolle carboxyle dans 400 lit. d'eau ; ajouter un mélange de 130 k. potasse et 850 k. soude à 30° B. chacune. Évaporer dans le vide et chauffer, toujours sous pression réduite, à 250° C.

Extraction à froid des matières tannantes des bois et des écorces [*Lautard*] B. F. 338360, 23 déc. 1903-17 mai 1904).

L'auteur emploie des récipients en verre communiquant les uns aux autres, et dans lesquels il fait le vide.

Il décolore par l'ammoniaque le jus obtenu par le passage de l'eau froide d'un récipient à l'autre, sur le bois ou l'écorce moulus et mis dans les récipients.

Production des acides α.-α.-**dialcoylbarbituriques** [*Merck*] (B. F. 338183, 16 oct. 1903-10 mai 1904).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Colorant monoazoïque susceptible d'être chromé sur fibre** [*Badische*] (B. F. 338494, 27 mars 1903-24 mai 1904).

Colorant : ac. anthranilique + *p.*-crésol.

La couleur orangé terne devient bordeaux par chromatage.

Matière colorante jaune monoazoïque en partant de l'*o.*-amino-*p.*-sulfobenzoïque et de phénylméthyl pyrazolon [Cie *Parisienne*] (B. F. 338531, 30 mars 1903-26 mai 1904).

La couleur jaune insoluble se prête à la fabrication de laques solides à la lumière.

ANTHRACÈNE. — **Colorants de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 338529, 30 mars 1903-26 mai 1904).

En chauffant graduellement (2 h. à 210° C. un mélange de :

10 k. nitrite de sodium dans
120 — sulfonique à 66° B.
10 — anthraquinone β-sulfonate de Na (desséché à 110° C.).
1 — *m.*-arsénique (*d* = 200).
1 — 200 sulfate de mercure.

Il se forme une polyoxyanthraquinone sulfo probablement dérivée de la purpurine. Elle se dissout

en rouge dans l'eau et en rouge-sang dans les alcalis virant au bleuâtre par un excès.

En chauffant sous pression à 160°C., 3 à 4 heures :

10 k. du produit ci-dessus
100 — d'aniline.

on a un produit alphylé encore sulfoné, qui teint la laine en violet *en bain acide*, et en bleu foncé sur un mordant de chrome.

Matières colorantes vertes de la série de l'anthraquinone [*Cie Parisienne*] (B. F. 338566, 31 mars 1903-28 mai 1904).

50 k. leuco-2-tétra-oxyanthraquinone sont chauffés plusieurs heures à 100-120°C. avec 50 k. chlorhydrate d'aniline et 300 k. d'aniline. La masse refroidie est filtrée, lavée et séchée.

La dianilidodioxyanthraquinone obtenue cristallise dans le benzène chaud; les cristaux fondent à 256° C. On les sulfone avec 10 p. sulfurique à 66° B., à 50-60° C., jusqu'à dissolution dans l'eau.

La couleur teint en vert pur la laine sur bain acide; sur mordant de chrome, la nuance est plus jaunâtre.

INDIGO. — **Purification de l'indigo synthétique** [*Badische*] (B. F. 338530, 30 mars 1903-26 mai 1904).

Pour détruire les sous-produits rouges qui se forment en même temps que l'indigo, on chauffe celui-ci à 270° C. jusqu'à ce qu'une tâte traitée au bouillon par un acide étendu ne colore plus ce dernier en rouge.

Purification d'indigo naturel ou synthétique [*Badische*] (B. F. 333311, 16 mars 1903-16 mai 1904).

Emploi des phénols pour éliminer les impuretés qui accompagnent l'indigo.

Chauffer, en remuant, pendant plusieurs heures à 120-140° C., 1 kil. indigo broyé et 3 kil. phénol brut, après refroidissement essorer, laver au phénol, puis à la soude caustique étendue, puis à l'eau, et sécher. L'indigo ainsi traité titre près de 100 %, et la perte résultant du lavage ne serait pas sensible.

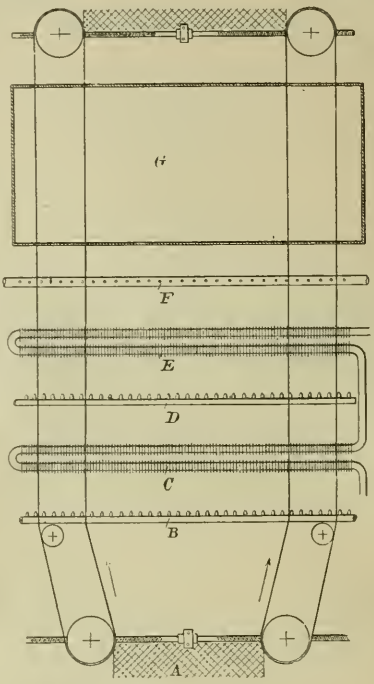
BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

IMPRESSION. — **Perfectionnements aux machines à imprimer les patrons** [*Dick. et Cie*] (B. F. 358658, 15 déc. 1903-1er juin 1904).

APPRÊTS. — **Nouvelle machine pour l'apprêt mécanique du tulle** [*Viollet et Cie*] (add. 2594 du 16 mai 1903-20 mai 1904 au B. F. 328154).

La pièce de tulle, après avoir été cadrée en *A*, est entraînée dans le sens des flèches, comme cela est indiqué au dessin. Après avoir subi l'action des pulvérisateurs *B*, elle est soumise à un premier séchage produit par une circulation de vapeur, d'air chaud, etc., dans les tuyaux *C*; on pourrait aussi employer un foyer de chaleur quelconque disposé au-dessus du tulle.

Ce dernier étant ainsi séché à un certain degré, qui peut varier suivant les articles, passe au-dessus d'une seconde rampe de pulvérisateurs *D*, puis est de nouveau séché en passant au-dessus des tuyaux *E*, analogues aux premiers. Dans certains cas, pour égaliser l'apprêt, le tulle est ensuite soumis à l'action d'un jet de vapeur envoyée par la rampe *F*;

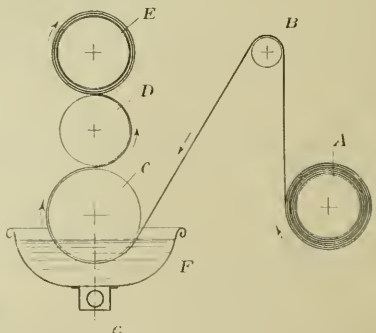


Machine pour l'apprêt mécanique du tulle.

puis finalement il passe dans la chambre chaude *G*, où il se sèche complètement avant de sortir de la machine.

Add. 2595 du 16 mars 1903-20 mai 1904.

Le tulle, enroulé sur un cylindre *A*, passe sur un rouleau de renvoi *B*, et de là entre les rouleaux



Machine pour l'apprêt mécanique du tulle.

C et *D*, pour s'enrouler finalement sur le rouleau E.

Les deux rouleaux *C*, *D* sont garnis d'une ou plusieurs épaisseurs de toile formant matelas, de manière à égaliser l'apprêt et enlever la partie en excès.

Le rouleau *C* plonge dans une bacholle *F* contenant le liquide qui est chauffé à une certaine température au moyen d'air chaud, de vapeur, etc., circulant dans le tuyau *G*. Toute autre disposition pouvant donner le même résultat pourrait d'ailleurs être employée.

Traitement des farines de riz en vue de les substituer aux diverses fécules dans les apprêts des filés et tissés (*Société des rizeries françaises*) add. 2631 du 2 déc. 1903-3 juin 1904 au B. F. 334369.

Extension des applications de farines de riz traitées, au collage et au couchage des papiers, préparation des peaux mégissées, etc.

Procédé pour fixer sur un tissu unis formant fond, des dessins de tapisserie genre Gobelins (*Mlle Witte*) B. F. 338212 19 nov. 1903-11 mai 1904).

TEINTURE. — **Fabrication d'hydrosulfites et leur emploi dans la teinture et l'impression en pièces** (*Cie Parisienne*) B. F. 338385, 20 mars 1903-17 mai 1904.

Voir *R. G. M. G.*, 1904, p. 193.

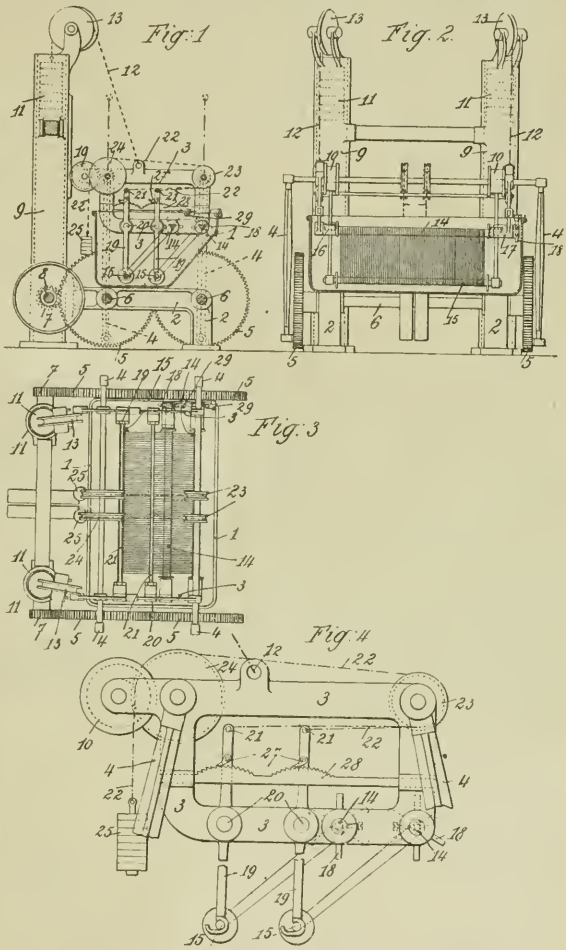
Machine à teindre (*Robatel Buffaud et Cie*) add. 2627 du 17 nov. 1903-3 juin 1904 au B. F. 326597.

La machine représentée par les figures 1, 2 et 3 comprend une cuve 1 montée sur un bâti 2; les écheveaux sont portés par des organes faisant partie d'un bâti 3 animé d'un mouvement vertical alternatif; ce mouvement lui est donné par deux paires de bielles 4 disposées de chaque côté et attelées à deux paires d'engrenages 5, 5, 5, 5 montés sur deux arbres 6-6, tourillonnés dans le bâti 2 et mis en mouvement par des pignons 7-7 d'un arbre 8 commandé de toute manière convenable; les deux paires de bielles 4 sont disposées de manière que leurs efforts latéraux s'équilibrent et que la résultante soit verticale.

Le bâti 3 est guidé dans son mouvement alternatif vertical par des colonnes 9-9 le long desquelles il roule par des galets 10-10; il est équilibré par des contrepoids 11-11 attachés à des câbles 12-12 passant sur des poulies 13 placées à la partie supérieure de ces colonnes et attachés d'autre part au bâti 3.

La disposition des écheveaux sur le bâti 3 est effectuée comme il suit.

La figure 4 représente cette disposition en détail. Dans cette figure, le bâti est établi pour recevoir deux groupes d'écheveaux, mais il peut, bien entendu, ne recevoir qu'un seul groupe ou bien plus de deux groupes, la cuve ayant des dimensions correspondantes. Ce bâti comprend deux cadres solidarisés



Machine à teindre.

Fig. 1, élévation coupe 1-1; fig. 2, élévation de côté; fig. 3, plan; fig. 4, bâti mobile porte-écheveaux.

par des entretoises 3a convenablement réparties.

Chaque groupe d'écheveaux est monté sur deux tambours 14 et 15, dont l'un 14 est prismatique; dans la machine représentée ce tambour 14 est triangulaire, mais il pourrait, bien entendu, avoir toute autre forme; il est tourillonné dans le bâti 3 de manière à pouvoir être facilement enlevé de celui-ci; à cet effet, l'une de ses extrémités porte un tourillon circulaire 16 qui tourne au fond d'une échancrure du bâti 3 et son autre extrémité porte une tige carrée ou à clavette qui s'engage dans un orifice de section

correspondante d'une douille 17 tourillonnée dans le bâti : sur cette douille est fixée une petite roue-étoile ou à rochet 18 par laquelle, comme on le verra plus loin, le tambour 14 reçoit un mouvement de rotation intermittent.

L'autre tambour 15 est cylindrique : il est tourillonné à l'extrémité de deux leviers 19 solidaires d'un axe 20 tourillonné dans le bâti 3 de manière que ces deux leviers peuvent osciller librement : ils sont par leurs extrémités supérieures reliés par une barre transversale 21 à laquelle s'attache une corde 22 qui passe sur deux poulies de renvoie 23 et 24 et porte à son autre extrémité un contrepoids 25.

Les écheveaux placés sur les tambours 14 et 15 sont indiqués en 26.

Pour enlever ou placer les écheveaux, il faut immobiliser les leviers 19 de manière que les écheveaux soient détendus ; cela est obtenu en adaptant à l'un de ces leviers un cliquet 27 que l'on peut engager dans une denture de rochet formée par une barre 28 solidaire du bâti 3 : lors de l'exécution de l'opération de teinture, on retourne ce cliquet de manière qu'il ne soit pas en prise avec la barre dentée 28 et que les leviers 19 restent libres.

A la cuve 1 est adapté, en un point convenable, un chien ou cliquet 29 disposé de telle manière que lors de la montée du bâti 3 porte-écheveaux, la roue-étoile 18 rencontre ce cliquet 29 qui forme alors obstacle de manière que le tambour-prisme 15 tourne d'une fraction de tour en entraînant les écheveaux placés sur lui ; lorsque le bâti 3 redescend, le cliquet 29 laisse passer la roue 18 sans l'actionner.

Dans la machine représentée le bâti 3 comporte deux dispositifs porte-écheveaux ainsi établis, mais il pourrait évidemment en comporter un nombre quelconque.

Lorsque la machine fonctionne, le bâti 3 reçoit des bielles 4 un mouvement vertical alternatif ; il est équilibré par le contrepoids 11 ce qui rend le mouvement régulier ; les écheveaux montés sur le groupe des tambours 14 et 15 sont, en raison de la liberté des leviers 19 et du contrepoids 25, maintenus en un état de tension élastique qui est favorable, comme il est dit plus haut, à la bonne exécution de la teinture ; à chaque mouvement de montée du bâti, ils reçoivent du tambour prismatique 14 un mouvement d'avancement sur les tambours 14 et 15. Le bain est maintenu constamment agité par ce double mouvement des écheveaux sur leurs tambours et de bâti porte-écheveaux.

BIBLIOGRAPHIE

LE NOIR D'ANILINE et ses applications en teinture et en impression, par MM. NŒLTING et A. LEHNE (*deuxième édition*, 1904).

La première édition de cet ouvrage, publié en langue allemande, date de 1892 ; elle a été appréciée comme elle le méritait.

Le besoin de posséder une monographie complète s'était manifesté depuis longtemps parmi les chimistes, teinturiers et imprimeurs ; aussi la première édition fut-elle épuisée au bout de quelques années.

Les deux auteurs, consciencieux de leur devoir, ne tardèrent pas à s'appliquer à la publication d'une édition nouvelle, impatiemment attendue par leurs collègues de l'industrie et des laboratoires.

Un examen attentif de cet ouvrage, entièrement refondu et mis à jour, n'est pas sans inspirer au lecteur une véritable admiration pour le soin scrupuleux, avec lequel MM. Nœlting et Lehne ont consigné, en moins de 200 pages, tout ce qui est actuellement connu sur le noir d'aniline. Ils y ont encore ajouté plusieurs observations, qui n'avaient pas été publiées précédemment.

La bonne classification des chapitres scientifiques et techniques, l'absence de dissertations et de longueurs, l'abondance des faits et des documents bibliographiques font de ce livre un *vade-mecum* indispensable au chimiste. Nous y trouvons tout ce qu'il faut connaître, jusqu'aux données les plus récentes, pour appliquer le noir d'aniline sous quelque forme que ce soit, en teinture et en impression sur le coton, la laine et la soie.

Mentionnons spécialement les procédés de réserves et leurs variations multiples, imaginées dans ces dernières années, que les auteurs ont consignés scrupuleusement dans le meilleur chapitre de leur ouvrage. Nous remarquerons avec non moins d'attention l'examen des matières premières, et la table analytique, qui nous permet de distinguer sur la fibre le noir d'aniline des noirs directs et copulés, du noir diphényle, des noirs au cambéche et à l'alizarine et de la naphtazarine.

L'ouvrage est accompagné d'une collection très complète d'échantillons émanant de la pratique et suivis de leurs formules d'application.

Je terminerai cette analyse sommaire en disant que je suis heureux de constater que nous avons acquis un excellent livre de plus, qui nous rendra de précieux services dans notre profession.

F. Binder.

ERRATA

Brevets sur l'*hydrosulfite-aldéhyde*.

Le B. F. 337530 et non 333530 comme il a été imprimé dans la note de la page 202, numéro du 1er juillet, première colonne, se rapporte à l'hyraldite.

Le brevet français demandé par les *Farbwerke de Hœchst*, porte le numéro 338385 (*R. G. M. C.*, n° 92, p. 255).

Carte d'échantillons n° 10, 1er juillet 1904. — *Au lieu de :*

N° 89. — Bleu azo mérinos G, *lire :* Bleu azo foncé G.

N° 90. — Bleu azo mérinos 3B, *lire :* Bleu azo foncé 3B.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 93. — Tome VIII — 1er septembre 1904

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ENLEVAGES AU CHROMATE SUR BLEU CUVÉ, EN PRÉSENCE DES OXALATES ALCALINS

Par M. Achille BULARD.

Dans les numéros de mars et avril 1903 de la *Revue générale des Matières Colorantes*, sous le titre : *Oxydation de l'indigo par l'acide chromique, en présence d'autres acides*, M. Maurice Prud'homme a étudié, entre autres, le rôle de l'acide oxalique dans le « bain acide ». Avec la sagacité et la précision qu'il met à ses travaux il a, nettement, défini l'action de cet acide et, à la suite d'expériences claires et démonstratives, il a donné, de cette action, une explication qui paraît être l'expression de la vérité.

Au point de vue pratique, une des conclusions les plus importantes du travail de M. Prud'homme est celle par laquelle il met en lumière, pour la première fois, que je sache, la possibilité de supprimer l'acide oxalique du bain de passage, à la condition d'introduire dans les couleurs de l'oxalate neutre de potasse.

Cette conception, ingénieuse, a pour effet, par la décomposition de l'oxalate dans le bain acide, de faire coïncider, sur la fibre, l'apparition de l'acide oxalique, à l'état naissant, avec celle de l'acide chromique, plaçant, ainsi, ce dernier dans les conditions requises pour le parfait accomplissement de son rôle.

De plus, par le fait que ces conditions sont réalisées dans la couleur d'impression, et non dans le bain de passage en acide, il en résulte une économie considérable dans l'emploi de l'acide oxalique ; or comme, dans ce bain, ce qui coûte le plus cher, c'est l'acide oxalique, on voit que cette économie n'est pas à dédaigner.

Les hasards de ma carrière industrielle m'ayant amené à diriger, pendant un certain temps, une fabrique qui faisait exclusivement, le genre enlevages sur indigo, c'est avec le plus vif intérêt que j'ai pris connaissance des articles de M. Prud'homme sur la matière. J'en ai répété, avec soin, quelques expériences, notamment celles qui ont trait à l'emploi de l'oxalate neutre de potasse. Dans le cours de cette étude, il s'est manifesté quelques faits nouveaux que je demande, aux lecteurs de la *Revue*, la permission de leur exposer. Je me persuade qu'ils ne les trouveront pas complètement dénués d'intérêt, et je serai heureux si, pour quelques-uns d'entre eux, ils faisaient naître l'occasion d'une application pratique.

Dans un second article (*R. G. M. C.*, 1er avril 1904), M. Prud'homme, après avoir dit que des couleurs-enlevages, blanc, rouge, à l'oxalate neutre de potasse, passées en bain d'acide sulfurique à 150 gr. par lit., se comportent très bien, si elles sont suffisamment fortes en oxalate, ajoute que « *cependant il n'en est pas complètement de même avec le jaune au chromate de plomb. Les résultats sont variables et, souvent, peu satisfaisants. Il arrive que le jaune soit mal rongé, ou que, bien rongé, il pèche par sa nuance beaucoup trop pâle, ou semblable au chamois* ».

M. Ed. Bettig (Barcelone) ayant indiqué les résultats excellents qu'il obtenait en ajoutant simplement 10 gr. d'acide oxalique au bain sulfurique (1 lit. eau, 150 gr. SO^4H^2), de nouveaux essais furent faits, avec le concours de M. Rossel (Wesserling). Ces essais portèrent sur des couleurs, sans ou avec oxalate de potasse, imprimées simultanément et passées, en bain normal, en bain sulfurique et en bain sulfurique Bettig. Les conclusions en sont décrites dans le numéro d'avril 1904. Je n'en relève que ce qui a trait au jaune de chrome. L'emploi de l'oxalate de potasse, favorable dans les autres couleurs, s'est montré moins bon avec le jaune, qui est resté beaucoup plus pâle que dans la couleur sans oxalate. On a été même, jusqu'à conseiller, comme pratique, l'emploi de ce jaune sans oxalate, avec le bain sulfurique Bettig, c'est-à-dire, 1 lit. d'eau, 150 gr. d'acide sulfurique et 10 gr. d'acide oxalique.

Je m'excuse d'être entré dans ces détails un peu rétrospectifs, mais ils m'ont paru indispensables pour établir le terrain sur lequel, si le lecteur veut bien me suivre, nous allons nous avancer. J'aborde maintenant ce que j'ai appelé les faits nouveaux.

En réfléchissant sur la proposition, si judicieuse, émise par M. Prud'homme, étant donnée l'absolue nécessité de la présence de l'acide oxalique au moment de la mise en liberté de l'acide chromique, de fournir la totalité, ou une partie, de cet acide oxalique par l'introduction, dans la couleur, de la quantité correspondante d'oxalate neutre de potasse, il était naturel de se demander si quelque modification à ce mode ne permettrait pas d'arriver au même résultat, d'une façon plus favorable, soit au point de vue pratique de la réaction, soit au point de vue de son économie. La réponse à cette question fait l'objet de cette étude.

Oxalate neutre de potasse. — Ses avantages et ses inconvénients.

L'oxalate neutre de potasse a l'avantage d'être un sel de composition bien définie, cristallisable, très soluble, mais ce n'est pas tout à fait un sel industriel : on ne le trouve que sur commande; son prix est un peu élevé : on passerait sur ces désavantages si on ne pouvait le remplacer : on verra, plus loin, que ce n'est pas le cas; et, surtout, si son action était complètement satisfaisante : on a lu, ci-dessus, qu'il excerce une action fâcheuse sur le jaune de chrome; c'est même ce qui m'a engagé à étudier, à ce point de vue, d'autres oxalates.

Dans les essais variés auxquels je me suis livré, comparativement avec d'autres oxalates, c'est toujours lui qui a produit, sur le jaune de chrome, l'effet le plus funeste. Cet effet se produit, déjà, dans la couleur, avant l'impression; la couleur prend une teinte plus vive, mais plus pâle, plus jaune clair. L'oxalate de potasse qui me servit était absolument neutre, et la couleur était légèrement alcaline.

Pour mettre cette action en lumière, on peut mettre, dans des flacons, les éléments de la couleur, le chromate de plomb, le chromate neutre de soude, remplacer l'albumine et l'épaississant par de l'eau: on ajoute, alors, la quantité voulue des divers oxalates qu'on veut mettre en essai. On bouche et on conserve, en agitant de temps en temps. Au bout de très peu de temps, même si la liqueur a été rendue alcaline par un peu d'ammoniaque, le flacon où a été faite l'addition d'oxalate neutre de potasse se distingue de tous les autres par sa couleur plus jaune clair, vif.

Disons, de suite, en passant, que l'orange de chrome, quoique à un degré peut-être moins appréciable, présente également le même phénomène.

Oxalate de soude; oxalate d'ammoniaque. — Leur introduction dans la couleur par voie indirecte.

Cherchant à étudier l'action de ces oxalates, j'ai pensé qu'on pourrait les produire directement dans la couleur, et que cela donnerait au fabricant l'avantage de n'avoir à employer aucun produit nouveau, en utilisant, simplement, ceux qu'il a, toujours, sous la main : la soude, l'ammoniaque et l'acide oxalique. L'expérience a justifié l'emploi de cette voie indirecte.

Au lieu d'oxalate de potasse, on introduit dans la couleur les quantités correspondantes de soude caustique ou d'ammoniaque et d'acide oxalique, en ayant soin, comme de juste, de mettre l'acide oxalique en dernier, pour éviter une coagulation possible de l'albumine. Cette coagulation, du reste, reviendrait, facilement, par l'addition de la matière alcaline. Au bout d'un certain temps de remuage, l'oxalate alcalin, soit de soude, soit d'ammoniaque, est formé dans la couleur qui, après broyage, est bonne à imprimer.

Les résultats obtenus par l'emploi de ces deux oxalates sont, en moyenne, comparables à ceux de l'oxalate neutre de potasse. Ils sont, en général, plus favorables pour le jaune, surtout celui à l'oxalate de soude.

Les couleurs à l'oxalate d'ammoniaque se préparent très facilement, mais elles donnent quelquefois un jaune ou un orange, un peu plus clair, dans la voie de celui à l'oxalate neutre de potasse, sans, cependant, que le résultat soit aussi accentué.

La couleur à l'oxalate de soude présente la particularité de s'épaissir beaucoup, par l'addition de la soude caustique. Mais, en présence de l'acide oxalique, qu'on ajoute, sans retard, en remuant énergiquement le mélange, cet inconvénient disparaît assez vite, et la couleur reprend son état normal. On peut aussi préparer cette couleur en mettant l'acide oxalique en premier. Dans un essai comparatif, fait dans cette voie, avec le jaune de chrome, la couleur obtenue par ce mode, toutes choses égales, s'était même montrée légèrement supérieure.

La nuance obtenue avec l'oxalate de soude formé dans la couleur, et passage en bain à l'acide sulfurique seul, s'est montrée meilleure que celle obtenue avec l'oxalate d'ammoniaque, aussi bonne que celle réalisée par une couleur, sans oxalates, passée dans le bain normal, acide sulfurique et acide oxalique, et même, quelquefois, meilleure.

Oxalates insolubles; oxalate de chaux.

Cette étude sur l'action des oxalates alcalins aurait été incomplète si, à côté des oxalates solubles, elle n'avait pas, aussi, compris les oxalates insolubles. J'avoue même que c'est

pour arriver à mettre leur action en lumière que je l'ai entreprise.

On sait que les oxalates solubles, et notamment l'oxalate de potasse, forment, facilement, un oxalate double avec l'oxyde de plomb ; on peut donc admettre que l'affaiblissement de la nuance, notamment dans le jaune, provient d'un commencement de double décomposition entre le chromate de plomb et l'oxalate de potasse, d'où formation d'un peu d'oxalate de plomb ; décomposition favorisée par la tendance de ce dernier à former un sel double. L'emploi d'oxalates insolubles devait permettre d'éviter cet inconvénient; les essais dans cette voie ont confirmé la prévision.

Parmi les oxalates insolubles, deux seulement, étaient susceptibles d'être essayés, l'oxalate de baryte, l'oxalate de chaux; j'ai abandonné le premier comme peu pratique; les essais ont porté seulement sur le second. Facile à préparer, économique, l'oxalate de chaux était tout indiqué pour illustrer, brillamment, la réaction de M. Prud'homme.

Ajouté à toutes les couleurs, au jaune, à l'orange, etc., il produit l'effet utile de mise en liberté de l'acide oxalique dans le bain acide, *sans causer* le *moindre préjudice*, la *moindre altération* aux divers pigments colorés avec lesquels il se trouve en présence. Notamment en jaune de chrome, les couleurs, avec ou sans oxalate de chaux, passées, l'une en bain normal, et l'autre en bain sulfurique seul, donnent une nuance tout à fait comparable, comme ton et comme intensité; quelquefois, même, celle avec l'oxalate de chaux est meilleure.

Cependant rien n'est parfait dans ce monde ! Malgré tous ces avantages, l'oxalate de chaux a, tout de même, un inconvénient : il est solide, insoluble, et, comme le soulier légendaire dans la soupe de l'auvergnat...., il tient de la place ! Et c'est chose grave pour des couleurs où il y a, parfois, jusqu'à 350 à 400 gr. de matière solide par kilo. On avait cru établir la couleur avec le maximum de matière solide, et voilà qu'il faut y ajouter encore 90 à 100 gr., en diminuant les épaississants, ce qui n'est pas toujours facile.

Disons, cependant, pour la défense de l'accusé, que, s'il tient de la place, il la tient d'une façon discrète ; il se mélange, admirablement, à tous les épaississants; il donne du liant aux couleurs qui s'impriment très bien et d'une façon plus nette.

Son emploi, dans les couleurs pour blanc, donne des résultats surprenants; il atténue la tendance au coulage et permet de réaliser facilement, et d'une manière excellente, les impressions les plus difficiles. L'excellence de cette action s'exerce sur toutes les couleurs, et, avec quelques précautions, on peut l'introduire dans les couleurs les plus chargées en matières solides.

* * *

Je regrette beaucoup de ne pouvoir mettre, sous les yeux des lecteurs, les échantillons imprimés résultant de tous les essais auxquels cette étude a donné lieu. Les effets de couleur demandent à être jugés par les yeux, et toutes les descriptions de leurs différences ne valent pas un simple coup d'œil. Je me flatte, du reste, que ceux qui s'intéressent directement à la question, voudront répéter ces essais; les résultats qu'ils en obtiendront et qui, j'en suis assuré, concorderont avec les miens, n'en auront, pour eux, que plus d'importance.

Par contre, j'indiquerai la composition de quelques-unes des couleurs qui ont fonctionné dans ces essais et ont permis d'en déduire les faits sur lesquels j'appelle l'attention. Je serai, du reste, très sobre, car je crois qu'il ne faut, en général, attacher que peu d'importance aux « recettes », spécialement dans la fabrication qui nous occupe, où tant de circonstances, intensité du ton bleu à ronger, détails du dessin, profondeur de la gravure, nature des épaississants variations du mode d'impression, sans compter celles du tissu lui-même, peuvent faire qu'une recette, bonne dans un endroit, ne réussisse plus dans un autre.

Les essais ont porté sur deux voies différentes; d'abord sur la comparaison des divers oxalates avec l'oxalate de potasse, dont l'action était connue; puis sur la variation de la quantité de chaque oxalate, en présence d'un poids donné de bichromate de soude, et réciproquement.

J'ai déjà, plus haut, résumé les résultats de la comparaison des divers oxalates, je n'y reviendrai pas. Quant à la variation de leur quantité, par rapport au poids du bichromate sodique, je dirai que, pour un poids de 9 gr. de bichromate, dans 100 de couleur jaune ou orange, on a mis en présence, des quantités de 3, 6, 9 et 12 gr. des divers oxalates. Dans le traitement en bain acide, seul, avec 3 gr., l'action est, déjà, très développée. Pratiquement, j'ai adopté le chiffre de 9 gr., ce qui donne un poids égal à celui du bichromate sodique employé ; dans bien des cas, on aurait pu aller au-dessous de ce chiffre, mais il n'a pas paru se présenter d'avantage à le dépasser.

Cependant, pour l'enlevage blanc, qui réclame une plus grande quantité de bichromate de soude, j'ai employé une proportion plus faible d'oxalates alcalins. Ainsi j'ai obtenu de très bon blanc, en bain acide seul, en mettant pour 100 de couleur 24 de bichromate sodique et 20 d'oxalate de chaux, ou son équivalence en oxalates de soude ou d'ammoniaque. Ces derniers, néanmoins, étaient moins bons que ceux à l'oxalate de chaux. La même couleur sans addition d'oxalates ne donnait pas un blanc convenable avec le bain d'acide seul, et le blanc obtenu par son passage en bain normal, acide sulfurique et acide oxalique, était loin de présen-

ter la netteté et l'excellence de celui produit par la couleur à l'oxalate de chaux.

Le tissu employé, teint en « indigo rein », de la Badische, était d'une nuance très foncée, spéciale dans ce pays, pour ce genre de fabrication.

Les bains de passage, donnés en 45 secondes, à la température de + 50°, au nombre de trois comme dans les essais Rosset-Bettig, présentaient, cependant, une certaine différence :

Bain n° 1. Normal.

80 gr. acide sulfurique.
16 — acide oxalique.
1 000 — eau.

Bain n° 2. Acide seul.

150 gr. acide sulfurique.
1 000 — eau.

Bain n° 3. Mixte.

150 gr. acide sulfurique.
4 — acide oxalique.
1 000 — eau.

Le bain n° 1, que j'appelle normal, est celui qui me servait, jadis, dans la fabrication en grand ; après bien des essais, j'étais arrivé à la conviction que, aussi bien sous le rapport de de l'économie que sous celui de l'excellence des résultats, ses proportions étaient, pratiquement, les plus favorables. Je reviendrai, peut-être, un jour, sur cette question, qui, au point de vue d'une fabrication continue, est une des plus importantes.

Pour le bain mixte, bain Bettig, j'ai adopté le chiffre de 4 gr. d'acide oxalique, au lieu de 10, à la suite d'essais nombreux qui ont montré qu'il était bien suffisant.

Voici, comme exemples, la description de deux essais et la composition des couleurs qui y figuraient :

Couleurs jaune ou orange.

Matières.	I.	II.	III.	IV.	V.
Jaune de chrome sec ou orangé de chrome....	30	30	30	30	30
Épaississant chromé....	30	30	30	30	30
Albumine 1 1.....	15	15	15	15	15
Eau.....	10	6	16	5	5
Adraganthe demi-épaisse	15	10	»	10	10
Oxalate neut. de potasse.	»	9	»	»	»
Oxalate de chaux.....	»	»	9	»	»
Ammoniaque 25 %	»	»	»	5	»
Soude caustique 36°.....	»	»	»	»	7
Ac. oxalique en poudre.	»	»	»	4.5	4.5
	100	100	100	100	100

Epaississant chromé.

300 bichromate de soude.
250 eau chaude.
100 soude caustique 36°.
250 adraganthe.
100 ammoniaque.
1 000

Je transcris de mon livre d'essais, les observations concernant celui-ci :

Couleur Jaune. — *Bain N° 1. normal.* — Ordre de valeur : N°s III, V, I, IV, II.

Bain N° 2. acide. — III. Très beau ; meilleur que le I du bain normal : puis V, IV et II, qui, surtout ce dernier, sont plus jaune clair ; enfin I, qui est très peu venu.

Bain N° 3, mixte. — Série intermédiaire entre les deux précédentes. Les N°s III, V, IV, y sont meilleurs que dans celle du bain normal ; IV et surtout II, toujours plus jaune clair ; I est moins bon que dans un bain normal.

Avec la couleur orange, les résultats sont sensiblement pareils ; toujours la couleur à l'oxalate de chaux est supérieure.

Blanc normal 24.

British-gum.....	16
Eau.....	10
Adraganthe.....	36
Bichromate sodique.....	24
Soude caustique 36° B.....	8
Ammoniaque 25 %	6
	100

Un blanc normal, ainsi composé, a servi de base à divers essais.

D'abord un essai quantitatif, en faisant intervenir, dans la composition de la couleur, des quantités de 7, 14, 21 et 28 gr. d'oxalate de chaux. Le traitement de ces couleurs par les trois bains a fait voir que le chiffre de 21 était favorable, et que celui de 28 ne présentait pas d'avantage sensible.

Un autre essai a été réalisé, en modifiant les quantités d'eau et d'adraganthe, de façon, tout en conservant le même poids, à y introduire 21 gr. d'oxalate neutre de potasse, ou 21 gr. d'oxalate de chaux, ou leur équivalence en oxalates de soude ou d'ammoniaque, produits dans la couleur même.

Voici comment cet essai s'est comporté dans les trois bains.

Bain N° 1, normal. — Tous les échantillons à peu près bons ; le meilleur, incontestablement, est celui à l'oxalate de chaux ; puis celui à l'oxalate de potasse. Ceux à l'oxalate de soude, ou d'ammoniaque, après, sur la même ligne. Le blanc sans oxalates est moins net que celui à l'oxalate de chaux

Bain N° 2, acide seul. — Celui à l'oxalate de chaux est, seulement, *très bon* ; les autres viennent, ensuite, dans l'ordre indiqué ci-dessus, puis celui sans oxalates, qui est mal venu.

Bain N° 3, mixte. — Série intermédiaire entre les deux ; toujours, l'oxalate de chaux tient la corde.

Je crois inutile de multiplier ces exemples, mais je tiens à signaler un point intéressant et qui ouvre sur la question des horizons nouveaux, c'est que, dans ces essais, ainsi que dans tous les autres, nombreux, que je ne décris pas ici, tous les échantillons passés en bain acide seul ont conservé intacte la nuance du tissu primitif, tandis que, dans ceux passés dans les bains contenant, outre l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, même en quantité très faible, chez tous, la nuance a subi une dégradation, d'autant plus grande, que le bain renfermait plus d'acide oxalique, comme, du reste, on devait s'y attendre.

Conclusions.

1° — Dans les enlevages au chromate, sur bleu cuvé, on peut remplacer l'oxalate neutre de potasse, proposé comme permettant de supprimer l'acide oxalique, dans le bain de passage en acide, mais qui présente dans son emploi certains inconvénients, par les oxalates de soude ou d'ammoniaque, qui se montrent plus favorables et, de plus, peuvent, facilement, être produits dans la couleur même.

2° — De tous les oxalates alcalins, l'oxalate de chaux est celui dont l'emploi paraît, sous tous les rapports, présenter le plus d'avantages. Tout en accomplissant, d'une manière très fidèle, son rôle dans le bain acide, il se prête très bien à la préparation des couleurs, auxquelles il donne plus de liant et plus de netteté à l'impression. Il est, tout spécialement, très favorable dans les blancs, dans lesquels il diminue la tendance au coulage.

Dans les cas où, par suite de son insolubilité, il pourrait être trop encombrant, vu la quantité qu'il faudrait en introduire dans certaines couleurs, déjà riches en matières solides, on pourra alors, facilement obvier à cet inconvénient en diminuant une partie, plus ou moins grande, de cette quantité et la remplaçant par une quantité correspondante d'oxalates de soude ou d'ammoniaque, produits dans la couleur même, comme ci-dessus indiqué.

3° — Il serait à désirer que, par une étude plus approfondie, et que, seule, la pratique en grand peut réaliser, on arrivât, par l'emploi raisonné des oxalates alcalins dans la couleur, à supprimer, complètement, l'acide oxalique dans le bain de passage. Le résultat n'en serait pas seulement intéressant au point de vue de l'économie, il le serait encore, peut-être, à un autre point de vue, non moins important. Je veux parler de la possibilité d'éviter la dégradation de la nuance du tissu bleu, sur lequel s'opère l'enlevage.

Cette dégradation, qui n'a pas lieu dans le bain d'acide sulfurique seul, se produit, toujours, d'une façon plus ou moins intense, comme nous l'avons vu, dans les bains où, à côté de l'acide sulfurique, il se trouve plus ou moins d'acide oxalique.

Je répète que la pratique en grand, seule, permettra de se prononcer sur cette amélioration, mais, *a priori*, d'après tout ce qui précède, je crois qu'il y a lieu d'espérer sa réalisation.

En terminant, je regarde comme un devoir d'adresser à M. Charles Blœsch, fabricant de produits chimiques à Moscou, mes sincères remercîments pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu mettre à ma disposition, pour la partie pratique de ce petit travail, les ressources si précieuses de son laboratoire.

Moscou, août 1904.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(7e article.)

1° Prix de revient d'un rouge sulforicinate-ricin obtenu d'après le procédé type indiqué, pour 100 k. de coton.

Débouillage. Matières premières		1 70
Huilage :		
10 % sulforicinate de NH³ à 45 fr. les 100 k	4 50	
6 — huile de ricin a 75 fr. les 100 k.	4 20	
2 — ammoniaque à 30 fr. les 100 k.	0 60	
	9 30	9 30
Mordançage :		
100 lit. mordant décomposable à 8° B		3 »
Teinture :		
15 % alizarine à 20 %	33 »	
0,5 — acide acétique	» 15	
4 k. pâte de bioxyde d'étain	4 »	
3 — sulforicinate	1 35	
	38 50	38 50
Main-d'œuvre, frais généraux, amortissement, etc		*40* »
Total aux 100 k. de cotou teint		*92 50*

On peut donc établir des gros rouges à 0 fr. 95 ou 1 fr. le kilo.

2° Prix de revient d'un rouge avec l'emploi du mordant-oil. Sulforicinate-ricin, pour 100 k. de cotons teints.

1° Débouillage		1 70
2° Huilage :		
9 % sulforicinate de NH³	4 »	
7 — huile de ricin	4 90	
2 — ammoniaque	0 60	
	9 50	9 50
10 % sulfate d'alumine	1 90	
5 — sel Solvay	0 60	
8 — lessive caustique à 36° B	1 00	
	3 50	3 50
1 % acide tartrique	2 50	
1,5 — sel d'étain	1 80	
2 — ammoniaque	0 60	
	4 90	4 90
3° Mordançage		3 »
4° Teinture		38 50
5° Main-d'œuvre, etc		45 »
Total		106 10

Prix du kilogr. à *1 fr. 10* ou *1 fr. 15*

2° *Rouges obtenus avec les huiles sulfonées exclusivement.*

Il est presque impossible, par l'emploi exclusif des huiles *complètement* sulfonées, d'obtenir, en une seule teinture, des rouges aussi solides aux agents décolorants que ceux obtenus par les méthodes précédentes.

Il faudra alors nécessairement, employer les méthodes par double ou même triple teinture.

Par l'emploi exclusif de ces huiles, l'unisson des nuances est moins facile à obtenir en une teinture; mais en revanche, on obtient des rouges plus faciles à développer, et dont la vivacité s'obtient plus rapidement et sans avoir recours à des ébullitions prolongées de bains de teinture ou à des vaporisages trop énergiques.

Ces rouges sont également moins gras au toucher, ils sont plus solides au dégorgeage par frottement et donnent des résultats très satisfaisants sous le rapport de leur résistance pratique aux agents de décoloration.

Nous décrirons ci-dessous le procédé type de cette méthode.

Marche générale.

1° Débouillage;
2° 1er huilage en sulforicinate d'ammoniaque, séchage;
3° 1er mordançage, séchage;
4° 1re teinture;
5° 2e huilage en sulforicinate, séchage;
6° 1er vaporisage;
7° 2e mordançage, séchage;
8° 2e teinture, séchage;
9° 2e vaporisage, et séchage final.

Les cotons sont débouillis comme à l'ordinaire avec 2 % de sel Solvay et 0,5 % de sulforicinate. On lave et essore à fond.

On passe en sulforicinate à la machine à huiler, dans une solution à 10 % de sulforicinate; et on nourrit le bain par 1/2 lit. de concentration double, à chaque kilogr. de coton, on essore et sèche.

On passe en mordant d'alumine (acéto-sulfate basique) à 8° B., essore et sèche.

Les cotons bien lavés sur mordant sont teints avec :

9 % alizarine n° 1.
0.5 — acide acétique.
3 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate.

La teinture, dans ce cas, peut s'effectuer en 1 h. 1/2 (1/2 h. à froid, 3/4 d'heure pour monter à l'ébullition et 1/4 d'heure seulement à l'ébullition), la nuance est assez développée et assez solide pour être lavée et passée en seconde fois au sulforicinate. On lave donc après teinture, on essore à fond, et on passe en sulforicinate à 8 % du poids du coton, en opérant toujours pour coton mouillé. On essore, on sèche et on vaporise. On passe une seconde fois en mordant d'alumine à 8° B., essore et sèche.

La seconde teinture s'effectue avec les proportions suivantes :

7 % alizarine n° 1.
0.5 — acide acétique.
3 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate.

On teint également en 1 h. 1/2, on lave, sèche et vaporise. Finalement on sèche les cotons à fond.

Cette méthode a l'inconvénient d'être assez longue, mais on peut l'abréger dans certains cas. Réduite à sa plus simple expression, voici la méthode réduite que l'on peut employer encore avec succès :

1° Débouillage;
2° Huilage en sulforicinate d'ammoniaque à 10 %, séchage;
3° Mordançage en mordant décomposable à 8° B., sans séchage, lavage;
4° Teinture avec 9 % alizarine, etc., mêmes proportions et mêmes conditions, lavages;
5° Huilage en sulforicinate de NH^3 à 8 %, séchage;
6° 2e mordançage à 8° B., sans séchage, lavage;
7° Teinture avec 7 % alizarine n° 1;
8° Vaporisage et séchage final.

On a ainsi supprimé quatre séchages et un vaporisage.

On peut aussi naturellement, au lieu d'employer les sulforicinates d'ammoniaque, faire usage de toutes les huiles ou corps gras sulfonés que nous avons énumérés à l'article spécial traitant de cette question. Cependant, les acides sulfogras dérivés de l'oléine ou des suifs solides, sont d'un emploi moins favorable sous tous rapports, soit pour l'obtention de l'unisson des nuances, ou pour l'obtention de la solidité aux agents décolorants. Les huiles de poisson sulfonées au contraire donnent des rouges très solides aux hypochlorites et aux lessives, mais leur odeur est un inconvénient sérieux pour leur adoption pratique.

Pour obtenir des rouges plus solides encore par double teinture, on peut introduire dans les sulforicinates qui servent aux huilages, les mordants d'étain dont nous avons parlé déjà maintes fois (tartrates doubles d'étain et d'ammoniaque), on peut aussi procéder, au préalable, à un tannage du coton.

A cet effet, on passe les pantes dans une solution limpide à 2 % de tannin du poids du coton.

Il faut toujours remarquer *que le coton absorbe environ son poids égal d'eau ou de liquide mordant.* Si donc le coton est sec, il faut mordancer ou tanner avec une solution de tannin à *20* gr. par litre d'eau, et nourrir avec *1* lit. par chaque *kilogr.* passé; si le coton est simplement essoré, et par conséquent mouillé, il n'absorbe que la moitié de son poids d'eau;

il faut donc monter les avances avec une solution à 20 gr. de tannin par lit., et nourrir chaque kilogr. passé, avec 1/2 lit. de solution de concentration double, c'est-à-dire contenant 40 gr. de tannin par lit.

On peut fixer le tannin au préalable avec une solution d'émétique.

(Tartrate double d'antimoine et de potasse.)

A cet effet, les cotons imprégnés de tannin et essorés, sont passés dans une solution d'émétique à 3 %, soit 30 gr. par lit. pour les avances et 60 gr. par lit. pour nourrir avec 1/2 lit. à chaque kilogr.

Les cotons émétiques sont essorés à fond, et on procède alors aux opérations des huilages, mordançages, etc., comme ci-dessus.

On obtient ainsi des rouges de très grande solidité, mais leur prix est plus élevé.

Au lieu de tannin et émétique, on peut encore passer en tannin et sel d'étain avant les huilages, mais dans ce cas, il est nécessaire de bien laver les cotons sur le sel d'étain, essorer, puis huiler, car autrement en passant directement en huile, sur sel d'étain, il y aurait décomposition de celle-ci, 2 % tannin, 2 % sel d'étain.

Remarque. — Le tannin et l'émétique, comme le tartrate double d'étain et d'ammoniaque, donne aux rouges plus de solidité au frottement, ils donnent plus d'adhérence à la laque sur les fibres de coton et on peut aussi par cette méthode obtenir des rouges de grande solidité au dégorgeage par frottement et aux lessivages.

C'est encore un exemple de plus à la condition que nous indiquions plus haut. Pour obtenir des laques solides et ayant une grande adhérence, il est nécessaire de former sur la fibre des mordants composés multiples : sesquioxyde d'alumine, protoxydes métalliques (étain, antimoine, zinc), et oxydes alcalino-terreux (baryte, strontiane, chaux, magnésie).

Prix de revient d'un rouge aux sulforicinates double teinture.

Débouillage		1 70
Huilage : 10 % sulforicinate d'ammoniaque		4 50
Mordançage (acéto-sulfate basique à 8° B.)		3 »
Teinture :		
9 % alizarine 20 %	19 80	
6,5 — acide acétique	» 15	
3 — pâte d'étain	3 »	
3 — sulforicinate	1 50	
	24 45	24 45
Huilage : 8 % sulforicinate d'ammoniaque		3 60
Mordançage : —		3 »
Teinture :		
7 % alizarine 20 %	15 40	
0,5 — acide acétique	0 15	
3 — pâte d'étain	3 »	
3 — sulforicinate	1 50	
	20 05	20 05
		69 40
Main-d'œuvre, etc.		50 »
Total		110 40

Le prix du kilogr. peut donc s'établir à *1 fr. 10* ou *1 fr. 20*.

Essais de solidité des cotons séchés sur sulforicinate de NH^3.

Nous avons vu plus haut que l'on pouvait sécher les cotons imprégnés de sulforicinates, à des températures un peu plus élevées que ceux sur huiles tournantes; il ne faut pas cependant dépasser une certaine température pour laquelle l'huile se décomposerait et formerait, comme nous l'avons vu, une réaction acide par suite d'élimination complète de l'ammoniaque, qui de plus jaunirait les cotons.

Nous donnons ci-dessous quelques essais dynamométriques relatifs à cette question.

Premier essai.

1° Coton écru séché 24 heures à la température de 95° C., chaîne 16, cinq essais successifs sur 100 m. de filés.

Moyenne.

Force de rupture sur *100 m.* : 62-70-66-62-63. **64** k.

2° Même coton passé en 10 % de sulforicinate d'ammoniaque et séché 24 heures à 95° C., chaîne 16.

Force de rupture sur *100 m.* : 60-55-50-55-57. **55** k. **5**
Perte : 10 %.

Deuxième essai.

1° Coton débouilli, *chaîne 30*, séché 24 heures à la température de 80° C., cinq essais successifs.

Moyenne.

Force de rupture sur 100 m. : 37-40-40-44-40. **40** k.

2° Même coton passé en 10 % de sulforicinate d'ammoniaque et séché 24 heures à 80° C., cinq essais successifs.

Force de rupture sur 100 m. : 35-37-35-37-39. **36** k. **4**

3° Même coton passé en 10 % sulforicinate d'ammoniaque, *chaîne 30*, séché pendant 72 h. à 80° C., comme les précédents, moyenne de cinq essais successifs.

Force de rupture sur 100 m. : 30-33-37-35-35. **34** k.
Perte : 14 %.

Remarque. — Les cotons séchés 72 heures ont jauni légèrement.

Troisième essai.

1° Coton debouilli, *chaîne 30*, séché 18 heures à 70° C., cinq essais dynamométriques successifs.

Moyenne.

Force de rupture sur 100 m. : 36-36-44-36-35. **37** k. **4**

2° Même coton passé en 10 % de sulforicinate d'ammoniaque, *chaîne 30*, séché 18 heures à 70° C., comme les précédents, cinq essais dynamométriques.

Force de rupture sur 100 m. : 35-34-40-34-39. **36** k. **4**
Perte : 2,65 %.

Ces essais sont donc concluants pour les conditions de séchage des cotons sur sulforicinates. Il faut sécher à *70° C.* environ, température maxima et ne pas prolonger outre mesure le temps de la dessiccation.

2° Rouges extra-solides grand teint indégorgeables (rouges fins).

Il y a plusieurs procédés pour obtenir des laques absolument solides au frottement et adhérant d'une façon parfaite aux fibres. Dans les méthodes précédentes, nous avons déjà relaté que les mordants composés, alumine et protoxydes donnaient des laques plus adhérentes que l'alumine seule; il est nécessaire en outre de faire un choix judicieux parmi les sels de protoxyde à employer. Les tartrates doubles d'étain et d'ammoniaque, nous l'avons aussi indiqué, donnent des mordants composés excellents sous ce rapport, à citer encore : le sel Pinck, le tannate d'antimoine et le tannate d'étain, qui, associés soit aux huiles pour rouge ou aux mordants d'alumine, donnent après teinture des laques d'une adhérence parfaite, très solides aux avivages et savonnages énergiques, et, par cela même, pouvant être rendues indégorgeables au frottement.

Comme pour les gros rouges précédents, on peut obtenir des rouges fins indégorgeables, en employant les méthodes aux huiles tournantes ou les méthodes aux sulforicinates seuls ou composés. Nous décrirons chacune de ces méthodes.

Rouges indégorgeables aux huiles tournantes.

1° Sur coton non mercerisé.

Ils sont très difficiles à obtenir, absolument indégorgeables, à cause des conditions et manutentions longues et délicates qu'il faut faire subir aux cotons.

On emploiera avec avantage, dans ce cas, nos huiles tournantes spéciales, qui conviennent parfaitement.

Voici ci-dessous la marche générale d'un procédé type à six bains d'huile, pour 100 k. de coton :

1° Débouillage à fond, lavage et essorage;

2° Huilages.

1er *Huilage.* — On prépare l'huile en faisant une émulsion de *10 k.* d'huile tournante, dans 100 lit. de lessive alcaline, carbonate de potasse à 5 gr. par lit. d'eau; on introduit le tartrate double d'étain et d'ammoniaque préparé comme il suit :

1 k. acide tartrique.
1 — 500 sel d'étain.
2 lit. ammoniaque.

jusqu'à ce que le sel se dépose. On le dissout dans assez d'eau pour l'ajouter à l'émulsion d'huile tournante.

Les cotons sont passés comme à l'habitude, en tenant compte qu'ils sont mouillés.

On essore, étend à l'air et sèche.

Les cotons secs sont dégraissés dans une lessive de sel Solvay tiède à 50° C. contenant 5 gr. de Co^3Na^2 par lit. On sèche et on procède aux 2e, 3e, 4e, 5e, et 6e huilages. Les huilages successifs sont donnés avec une émulsion de *3 k.* d'huile tournante pour 100 lit. d'eau alcaline, toujours en dégraissant chaque fois et séchant.

Les cotons dégraissés et secs sur la 6e huile, sont passés en solutions bouillantes de tannin et émétique, à 2 gr. par lit. puis mordancés à l'acéto-sulfate basique d'alumine à 8° B. On essore et sèche.

On lave à grande eau et on peut teindre.

La barque de teinture est montée avec 1000 lit. d'eau calcaire à 25° hydrotimétriques pour 50 k. de coton.

On teint les cotons à la façon habituelle du grand teint en prolongeant l'ébullition finale 3/4 d'heure et même 1 heure pour permettre à la laque de se développer complètement et se fixer plus intimement à la fibre.

On teint avec :

10 à 12 % alizarine n° 1.
0,5 % acide acétique.
4 — pâte d'étain.
3 — sulforicinate.

On lave à grande eau, essore, et on passe en sulforicinate d'ammoniaque bien limpide et bien alcalin, à 5 %. On essore, on sèche et on vaporise.

Savonnage. — Les cotons vaporisés sont savonnés ensuite fortement dans une solution bouillante de savon vert à 10 gr. par lit.; on emploie pour faire ces solutions savonneuses, des eaux très douces, ne titrant pas plus de 6 à 8° hydrotimétriques. L'opération du savonnage dure 1 heure. On lave et essore.

Avivage, rosage, dégorgeage. — Les cotons savonnés comme précédemment dégorgent encore au frottement; pour les rendre indégorgeables, on doit les passer dans une solution ou un bain qui remplit le triple but de bain d'avivage, de bain de rosage et de bain de dégorgeage.

On le prépare comme il suit :

Dans *1000 lit.* d'eau douce bouillante à 6 ou 8° hydrotimétriques, on dissout *25 k.* de sel Solvay. La dissolution effectuée, on ajoute peu à peu en maintenant toujours l'ébullition et en agitant fortement, *62 lit.* d'oléine de saponification; il se produit un savon mousseux que l'on fait bouillir et laisse déposer alternativement, jusqu'à ce que toute l'oléine soit bien dissoute, et qu'il ne surnage plus de grumeaux savonneux à la surface.

Lorsque le résultat est atteint, on ajoute peu à peu, en brassant fortement et faisant bouillir alternativement, une solution de *17 k. 500* de sel d'étain bien pur et en aiguilles, dans 50 lit. d'eau froide. Il se dégage à chaque addition de la solution d'étain une grande quantité d'acide carbonique, on brasse et on arrête l'ébullition alternativement de façon que le dégagement de gaz carbonique ne fasse pas déborder la cuve.

Il se forme au début, à chaque addition, à la surface du bain, des grumeaux savonneux qui se dissolvent peu à peu à mesure que l'on brasse la solution et qu'on fait bouillir. Le bain prend à la fois, un aspect brun noir foncé bien homogène, et la solution reste savonneuse.

Cet aspect est dû à l'oxyde stanneux qui reste en suspension dans le bain de savon, et qui, bien blanc au début, brunit peu à peu au fur et à mesure que l'ébullition se prolonge.

On obtient finalement, un savon épais, brun noirâtre, qui servira en même temps de bain d'avivage et de rosage, de solution de dégraissage et surtout de dégorgeage.

On passe les cotons dans ce bain, soit à la barque, soit dans des chaudières d'avivage en cuivre, chauffées à feu nu comme celles déjà décrites dans les anciens procédés, ou mieux à la machine à teindre.

Généralement il vaut mieux faire cette opération sur barque, soit à la main ou à la machine, plutôt qu'aux chaudières d'avivage, car les cotons se mêlent moins et on évite le feutrage.

On manœuvre donc à la façon déjà indiquée, comme pour la teinture, en barbotant-secouant bien les pantes dans le bain, maintenu toujours à l'ébullition.

Il faut avoir soin, de chauffer, soit à feu nu, soit avec des serpentins fermés. En aucun cas, on ne doit employer le chauffage par barboteur, ce qui étendrait la solution de savon, et lui enlèverait sa concentration nécessaire pour dégorger avantageusement.

Un savon étendu arrache et dégrade, sans concourir au dégorgeage ; tandis qu'un savon de concentration convenable dégorge les rouges sans les faire tomber sensiblement.

L'opération dure en moyenne 2 heures ou 2 heures 1/2 pour avoir des cotons bien dégorgés et ne tachant plus au frottement sur les blancs.

Ce bain est toujours conservé; il suffit à chaque mise de coton que l'on doit passer, de nourrir l'ancien bain avec une quantité correspondante de bain neuf. Dans les 1000 lit. de bain, on peut dégorger 50 k. de cotons teints : à chaque 50 k. que l'on passe, on nourrit avec 100 lit. de *savon d'Étain* neuf que l'on a préparé au préalable dans une autre barque de réserve.

100 lit. eau. 2 k. 500 sel Solvay. 6 lit. 200 oléine. 1 k. 750 sel d'étain.	Pour 50 k. de coton.

Lorsque l'on a manœuvré pendant 2 heures suivant les manutentions déjà décrites, on fait une prise d'essai sur une pante, on tord sur le bain et on la savonne fortement pour la débarrasser du savon d'étain qui l'imprègne, puis on lave, essore et sèche. On essaye le rouge au dégorgeage, en le frottant sur une étoffe blanche. On juge alors si on a obtenu le degré suffisant.

Dans ce cas, on peut donner encore à la mise, un tour sur barque ; on lève et on tord également sur barque de façon à recueillir le plus de savon d'étain qui imprègne encore les cotons.

Savonnage final. — On donne ensuite un *savonnage final* dans un bain bouillant de savon ordinaire.

On peut même, sans inconvénient, se servir du même bain que l'on aura gardé en prévision, pour cette opération finale et qui a déjà servi précédemment. On savonne donc 1 heure à l'ébullition, on lave dans une 1re eau douce et tiède (40 à 50° C.), puis finalement à l'eau douce froide. On lave à fond, essore fortement et sèche. Les cotons rouges ainsi traités ne doivent plus dégorger au frottement; leur nuance est avivée et le ton est légèrement rosé.

Remarque. — Pour pouvoir faire subir aux rouges ces opérations de savonnages intenses successifs sans démonter trop fortement les nuances, nous voyons qu'il faut de toute nécessité, produire des laques d'une grande adhérence et de toute solidité, c'est pourquoi nous avons insisté sur la nécessité de former des mordants composés d'étain et d'alumine qui peuvent subir victorieusement ces traitements.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Jaunes pour papier.

Le *Jaune indien* FF (*Cassella et Man. lyon.*), dont il a été déjà parlé dans cette *Revue* (1904, p. 106), s'emploie aussi avantageusement pour papier. Sa nuance est plus pure et plus vive que celle des marques G et R : il est aussi plus soluble que ces derniers. De plus, il résiste aux acides, et les papiers teints avec lui ne changent pas de nuance par le passage sur le cylindre sécheur.

Pour 100 k. de pâte, on emploie de 1 à 2 k. 5 de jaune. La solution s'ajoute après qu'on a versé la colle de résine dans la pile. On mélange bien et verse ensuite le sulfate d'alumine ; les eaux d'écoulement sont incolores.

Les jaunes solides pour papier M et MCC (*Cassella et Man. lyon.*) (*éch. nos 107 et 108*) sont deux colorants de concentration différente. Ils servent pour la teinture des pâtes de bois, et se distinguent par leur excellente solidité à la lumière et aux acides et par le fait de ne pas rougir au calandrage. On dissout le colorant dans l'eau bouillante (eau de condensation) et verse la solution dans la pile avant l'addition de la colle de résine. Au bout de 1/2 heure, on

ajoute la colle de résine et le sulfate d'alumine. Pour 100 k. de papier, on emploie de 1 à 2 k. 5 de matière colorante.

Pour teindre avec les jaunes pour papier CP et ARR (*Cassella et Man. lyon.*), on ajoute à la pile, la solution du colorant et on ne colle que quand le colorant est fixé sur la pâte, car le rendement et la vivacité sont inférieurs, si l'on colore après collage. Les deux produits se combinent aisément dans la pile avec les colorants diamines ou les colorants acides. Si l'on veut employer des colorants basiques, ceux-ci ne doivent être ajoutés que quand le jaune est déja fixé.

La solidité à l'air, à la lumière et au calandrage chaud de ces jaunes est très bonne.

Teinture des papiers mêlés.

La *Société pour l'industrie chimique, à Bâle*, ait observer que les fibres qui se prêtent le mieux à cette teinture sont le coton non blanchi à longues soies et le jute blanchi et bien lavé.

Pour les *couleurs directes*, on emploie :

Bleu acétylène GB 4 %.
— 3B 4 %.
— 3R 4 %.
Congo acide R. 1573, 4 %.
Noir carbide S 6 %.

On teint avec 30 % de sulfate de soude, 1 heure au bouillon.

Couleurs basiques :

Bleu Victoria B 1 1 2 %.
— 4R 1 1 3 %.
— brillant RB 1 1 2 %.
Rhodamine S 4 %.
Vert solide JJO 1 1 2 %.
Violet crist. 5BO 1 1 2 %.

On teint avec addition de 10 % silicate de soude, 1 heure au bouillon.

La pâte employée renfermait 50 % pâte de bois et 50 % cellulose non blanchie, la teinture des deux matières se faisant séparément.

Rouge d'anthracène a l'acide G (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 109.*)

Ce colorant acide pour laine se teint en présence d'acide acétique et de sulfate de soude :

4 % colorant.
3 — acide acétique.
10 — sulfate de soude.

On peut chromer après teinture avec 2 % de bichromate de potasse.

Le rouge est vif, mais pas très solide à la lumière et au foulon.

Il s'emploie avantageusement pour l'impression Vigoureux. La couleur est ainsi composée :

30 gr. colorant.
250 — british-gum.
620 — eau.
Bouillir, et ajouter
20 — acide oxalique.
Et à froid :
80 — acide chlorhydrique à 20° B.

Vaporiser 1 heure, laver et sécher.

Alizarine Astrol B (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 110.*)

Cette nouvelle couleur d'alizarine, complément des alizarines saphirol et irisol, donne un très bon unisson; est très solide à la lumière, aux acides, à la sueur, aux alcalis; est peu modifiée par le traitement au bichromate, et laisse les fils de coton blanc.

On teint avec 0,25 à 2 % de colorant, sous addition de 10 % sulfate de soude et 2 à 5 % acide sulfurique.

On peut aussi employer ce nouveau colorant pour l'impression des tissus de laine et du piqué et pour l'impression de la soie.

Vert solide Guinée B (*Actien. Ges. Berlin*).

(*Éch. n° 111.*)

On teint la laine avec de 0,5 à 3 % de colorant, 10 % sulfate de soude cristallisé et 5 % acide sulfurique, au bouillon.

Les nuances résistent bien aux alcalis, au lavage, au soufrage et à la lumière. Le coton reste à peu près blanc après la teinture : la soie est fortement colorée, mais reste plus claire que la laine. Ce vert résiste à l'acide chromique ; on peut donc l'employer pour le nuançage des couleurs à mordants ou pour les nuances qui sont traitées au chrome après teinture.

En impression, on emploiera :

20 gr. vert solide Guinée B.
340 — eau.
600 — eau de gomme 1 : 1.
20 — acide oxalique.
20 — eau.

Imprimer sur laine chlorée, vaporiser 1 heure en vapeur humide, sans pression, et laver.

Bleu palatin au chrome B et WB (*Badische*).

(*Éch. n° 112.*)

La marchandise bien dégraissée est mise dans le bain de teinture renfermant, pour 100 kil. :

4 à 5 k. bleu.
20 — sulfate de soude crist.
2 à 3 — acide acétique.

Faire bouillir, rester au bouillon 1/2 heure, ajouter en 2 ou 3 fois à 1/4 d'heure d'intervalle :

10 à 12 k. bisulfate de soude.

ou :

3 à 4 k. acide sulfurique à 66°.

Terminer en chromatant 1/2 heure à l'ébullition, avec :

2 k. bichromate de potasse.

Il ne faut pas teindre dans une chaudière en cuivre.

Ce colorant s'applique surtout pour la teinture des pièces en gros bleu, car les nuances claires sont difficilement unies. La solidité à la lumière est très bonne : la résistance au lavage, aux

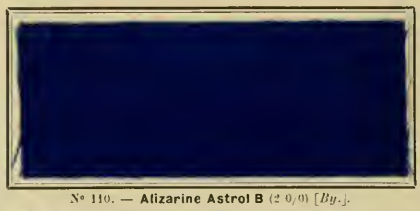
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Tome VIII. — N° 93 CARTE D'ÉCHANTILLON N° 12 1er Septembre 1904.

N° 107. — **Jaune pour papier M** (1 0/0) [*C. et M. L.*].

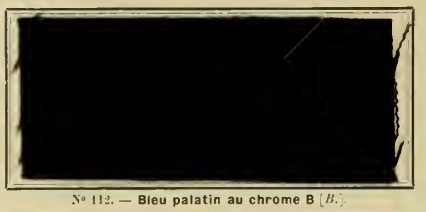
N° 108. — **Jaune pour papier MCC** (2 5 0/0) [*C. et M. L.*].

N° 109. — **Rouge d'anthracène à l'acide G** (1 0/0) [*By.*].



N° 110. — **Alizarine Astrol B** (2 0/0) [*By.*].

N° 111. — **Vert solide Guinée B** (3 0/0) [*A.*].



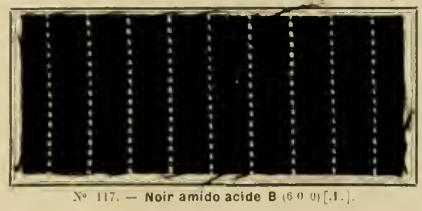
N° 112. — **Bleu palatin au chrome B** [*B.*].

N° 113. — **Jaune Erio au chrome 3 G** (1.50 0/0) [*G.*].

N° 114. — **Jaune Erio au chrome G** (1.50 0/0) [*G.*].

N° 115. — **Bleu immédiat direct O D** (6 0/0) [*C. et M. L.*].

N° 116. — **Bleu Solamine F F** (3 0/0) [*A.*].



N° 117. — **Noir amido acide B** (6 0/0) [*A.*].

N° 118. — **Noir Naphtol sur laine** [*C. et M. L.*].

alcalis, aux acides, à la boue, à la sueur, au carbonisage, etc..., est bonne.

Le bleu palatin B s'emploie très bien, avec l'acétate ou le fluorure de chrome, pour l'impression des tissus de laine et le genre Vigoureux.

L'échantillon n° 112 a été teint chez MM. Hannart frères, à Roubaix.

La marque WB est destinée surtout à la teinture de la laine peignée et en bourre. Pour celle-ci, on commence par éliminer la chaux, si l'eau est calcaire, en ajoutant de 1/2 à 2 kil. d'oxalate d'ammoniaque au bain chauffé. On introduit la solution du colorant, puis 10 kil. de sulfate de soude et 2 kil. d'acide acétique à 6°B (30 %). On monte au bouillon, y reste 1/2 heure et ajoute 3 kil. d'acide sulfurique à 66°B : on fait bouillir 1/2 heure et ajoute 2 kil. bibromate de potasse dissous.

On fait encore bouillir 3/4 d'heure, refroidit et rince.

La solidité à la lumière est très bonne : la solidité aux agents chimiques est plutôt ordinaire.

Jaune Erio au chrome G et 3G (*Geigy*).

(*Éch. n°s 113 et 114.*)

Ces couleurs à l'acide se teignent avec addition de 10 % sulfate de soude et 3 à 5 % acide sulfurique (pour 1/2 à 2 % de colorant), 1 heure au bouillon. On peut aussi teindre sur laine mordancée au chrome, en présence d'acide acétique. Enfin, après avoir teint avec 4 % acide acétique ou 3 % acide sulfurique, 1 heure au bouillon, on peut développer avec 1/2 à 2 % bichromate de potasse, 1/2 heure au bouillon.

En teignant avec l'acide acétique, les nuances sont plus foncées, plus nourries et plus brillantes.

Bleu immédiat OD (*Cassella et Man. Lyon.*).

(*Éch. n° 115.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1904, p. 145.

Bleu Solamine FF (*Actien. Ges. Berlin*).

(*Éch. n° 116.*)

Ce bleu, très solide à la lumière, se teint vers 90° C., avec addition de 10 à 40 % sulfate de soude cristallisé, mais sans soude. On en emploie de 0,5 à 3 %, suivant la nuance demandée. Ce colorant s'applique seul, ou en mélange avec l'orange Mikado 4RO, l'Érika 2GN, le jaune Columbia, acétopurpurine 8B, etc., sur coton, coton mercerisé, soie artificielle, velours et peluche de lin.

Noirs amido-acides B, 4B, 6B (*Actien. Ges. Berlin*).

(*Éch. n° 117.*)

Ces noirs pour laine se teignent ainsi :

4 à 7 % colorant.
20 — sulfate de soude crist.
3 à 4 — acide sulfurique.

On entre à 40-50° C, monte en 3/4 d'heure à l'ébullition et fait bouillir 3/4 d'heure. La quantité d'acide sulfurique doit être proportionnée non seulement à la quantité de colorant, mais à la concentration du bain. Pour un bain de concentration moyenne (1 : 40), il suffit d'ajouter en acide la moitié du poids du colorant, avec un minimum de 3 %.

Les teintures résistent bien au frottement, au décatissage, au repassage et à la lumière. On peut employer la marque B pour l'impression de la laine.

Noir Naphtol B pour impression (*Cassella et Man. Lyon.*)

(*Éch. n° 118.*)

La couleur s'imprime sur laine chlorée.

74 gr. noir naphtol B pour impression.
6 — bleu formyle B.
300 — eau.

Dissoudre à chaud et ajouter :

350 — gomme 1 : 1.
220 — british-gum.
15 — chlorate de soude.

Après refroidissement, ajouter :

15 — alun.
15 — acide oxalique.
45 — eau.

Rouge naphtol GR (*Badische*).

Ce rouge est plus vif et unit mieux que le rouge solide E. On teint avec 3 % de colorant au bouillon sur bain acide.

Bleu mélanogène BG (*Meister Lucius Bruning*).

Ce produit se distingue de la marque B (*R. G. M. C.*, 1902, p. 11) par sa nuance plus verdâtre et se teint de même, c'est-à-dire en présence de soude calcinée et de sel marin.

Chrysophénine R (*F. Bayer*).

Ce colorant donne des nuances jaune d'or sur toutes les fibres végétales.

Par foulardage, il donne des tons chamois : il se prête bien aussi à l'impression sur coton, laine, mi-laine, soie, mi-soie et gloria (laine et soie). Le sel d'étain ne le ronge pas, mais l'hydrosulfite NF le ronge assez bien.

La teinture sur coton se fait avec :

1 à 4 % chrysophénine R.
22 à 40 — sulfate de soude crist.
2 — soude calc.

Noirs d'alizarine a l'acide SN et SNT (*Meister, Lucius et Brüning*).

Ces noirs ressemblent beaucoup, comme nuance et solidité aux Noirs d'alizarine à l'acide SE et SET (Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 273).

Ils sont en poudre, se dissolvent et s'épuisent très bien. La teinture se fera ainsi :

6 à 7 k. colorant.
10 — sulfate de soude.
2 — acide sulfurique.

Entrer vers 40-50° C., monter au bouillon, y rester 1/2 heure et ajouter 1 à 3 kil. acide sulfurique pour bien épuiser le bain. On développe le noir, en ajoutant 2 à 3 kil. bichromate de potasse et faisant bouillir 3/4 d'heure.

NOIRS PLUTON TG EXTRA ET EXTRA CONC. *F. Bayer*.

Ces deux noirs directs ne diffèrent que par leur concentration ; leur nuance est un peu plus verte que celle du noir Pluton F extra (*R. G. M. C.*, 1904, p. 17). Ils conviennent pour la teinture du coton en bourre en appareils, pour les filés, les pièces et les tissus mixtes coton et laine, coton et soie.

On emploiera 5 % du premier ou 2 % du second, avec 4 % de sulfate de soude crist. et 2 % soude calcinée.

NOIR THIOGÈNE M. CONC. *Meister, Lucius et Brüning*.

Ce noir possède la concentration double de celle des anciennes marques et s'emploie comme le Noir thiogène NA (*R. G. M. C.* 1903, p. 133), c'est-à-dire avec sulfure de sodium, soude calcinée, soude caustique et sel marin.

La solidité au lavage, à la lumière, au foulon, à l'acide et au bouillon alcalin est bonne ; mais la résistance au chlore est faible.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 8 juillet 1904.*

La séance est ouverte à 5 h. 1/4 sous la présidence de M. E. Blondel, vice-président.

Sont présents : MM. Balanche, Broc, Calligé, A. Dubosc, Gasly, Justin Mueller, Kurz, R. Kœchlin, Miray, Ch. Reber, G. Schwarz : total douze membres.

Absents et excusés : MM. Reber père et Lailler père.

Technolexique. — La Société d'ingénieurs allemands demande qu'on lui adresse le plus tôt possible la liste des mots techniques régionaux pouvant intéresser le technolexique à créer. Une Commission ayant déjà été nommée à cet effet, M. le Secrétaire est prié de la convoquer. Le Comité ajoint à cette Commission MM. V. Michel et R. Kœchlin.

Algine, produit pour apprêts. — M. le Président lit une lettre de la Société française « La Norgine », qui répond à la question de la boîte aux lettres concernant la demande sur le produit « Algine » employé en Angleterre. La lettre citée indique que l'Algine est une colle retirée du varech d'après un brevet appartenant à ladite Société, qui dénomme en France le produit extrait « Norgine » ; elle indique, en outre, sommairement l'emploi de ce produit pour l'encollage des fils de chaîne, l'apprêt des tissus, etc.

Une discussion générale suit la lecture de cette lettre, pendant laquelle M. le Président dit qu'il y a environ une quinzaine d'années qu'un produit en plaquette extrait du varech se trouve sous le nom d'Algine dans le commerce, et qu'à cette époque il a employé ce produit pour certains genres d'apprêt.

Brochure sur le blanchiment. — M. Mairesse a fait parvenir une brochure de la maison Fernand Dehaitre, intitulée : *Blanchiment moderne*. Cette brochure sera déposée à la bibliothèque et des remerciements sont adressés à M. Mairesse.

Petit vaporisage Mather-Platt avec entrée de la vapeur par le haut et évacuation par le bas. — M. René Kœchlin entretient le Comité des modifications récemment apportées par différents constructeurs au petit appareil Mather-Platt. Ces modifications consistent, comme indiqué plus haut, à faire entrer la vapeur par le haut et de l'évacuer par le bas ; en outre, de faire entrer et sortir la pièce par le bas, afin d'éviter dans l'appareil la présence d'air mélangé à la vapeur, qui, dans certaines fabrications, est l'origine de la plupart des difficultés. Notre collègue fait remarquer que cette modification, qui est un grand perfectionnement, a déjà été appliquée il y a deux ou trois ans par M. Jeanmaire, qui doit, par conséquent, être considéré comme ayant été le premier à appliquer au petit Mather-Platt, ce dispositif préconisé, il y a quelque vingt ans, par M. Albert Scheurer pour les cuves à vaporiser ordinaires.

M. Justin-Mueller dit ensuite que le principe des l'entrée de la vapeur par le haut et l'évacuation par le bas n'est évidemment pas nouveau et que le dispositif Dehaitre dont il est l'auteur n'avait pas autre chose en vue que l'application de ce principe au vaporisage à la continue des hydraldites, des enlevages hydrosulfite-formaldéhyde.

Sur la différence de solidité ou frottement du rouge d'alizarine sur coton ordinaire et sur coton mercerisé. — M. Justin-Mueller soumet au Comité deux échantillons de rouge d'alizarine obtenus par le même procédé, l'un sur coton ordinaire et l'autre sur coton mercerisé : le premier dégorge un peu au frottement ; tandis que le second, un coton mercerisé, ne dégorge pas. Notre collègue attribue ce fait au pouvoir d'absorption plus prononcé du coton mercerisé, il rappelle l'étude sur la nature colloïdale des fibres textiles qu'il a eu l'honneur de soumettre au Comité, il y a quelque temps, et dit que cette observation est une contribution en faveur de la théorie émise dans ladite note. En effet, le coton prend par l'action de la soude caustique un état gélatineux et conserve même, après lavage et neutralisation, un état plus rapproché de l'état gélatineux que le coton non traité par de la soude caustique : il a, par ce fait, un pouvoir d'absorption plus prononcé pour certains corps, ce qui explique pourquoi le coton mercerisé absorbe mieux le rouge d'alizarine ; que le rouge dégorge moins au frottement sur du coton mercerisé que sur du coton ordinaire. Une discussion très animée et très intéressante suit cette communication, à laquelle prirent part, outre le rapporteur, MM. E. Blondel, A. Dubosc, E. Kurz et G. Schwarz.

La séance est levée à 6 h. 45.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

SOIES NATURELLES ET ARTIFICIELLES (Distinction des), par M. **ALOIS HERZOG** *Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1904, p. 259.

L'auteur a examiné au microscope diverses sortes de soies artificielles et naturelles, préalablement teintes avec divers colorants, en les soumettant à l'action de la lumière polarisée.

Les soies artificielles comprenaient : 1° la soie de Chardonnet de 1890; 2° la même soie de fabrication actuelle; 3° la soie dite « Glanzstoff »; 4° la soie de Lehner.

Les soies naturelles étaient celles des : 1° Bombyx Mori; 2° Bombyx Selene; Bombyx Mylitta; 4° Attacus Cynthia; 5° Antherea Yamamaya; 6° Faidherbia Banhini.

Les soies naturelles ne montrent pas de dichroïsme, tandis que les soies artificielles présentent un dichroïsme accentué. Cette particularité permet donc de les distinguer les unes des autres.

Colorant.	Coloration I.	Coloration II.
Rouge Congo.	Rouge très pâle.	Rouge foncé.
Safranine.	Rouge jaune.	Rouge violet.
Benzobrun.	Jaune brun.	Brun
Brun Bismarck.	—	—
Congorubine.	Violet rouge clair.	Violet rouge foncé.
Bleu méthylène.	Bleu clair.	Bleu.
Benzoazurine.	Violet rouge.	Violet bleu.

Les colorations I et II correspondent à la position de l'axe de la fibre par rapport au plan de polarisation, parallèle ou perpendiculaire.

En intercalant une lame de gypse à 45°, on accentue les différences.

Colorant.	Coloration I.	Coloration II.
Rouge Congo.	Jaune sale, tirant sur le vert.	Rouge violacé.
Bleu méthylène.	Bleu verdâtre.	Violet rougeâtre.
Benzoazurine.	Vert.	Violet rouge.

R.

SOIES ARTIFICIELLES (LES), par M. **OTTO N. WITT** (*Färber Zeitung*, 1904, p. 222).

Pour la fabrication des soies artificielles, on n'emploie, autant que possible, que des solutions visqueuses, dont les filets sont de plus capables de se durcir à la surface, tandis qu'intérieurement ils sont encore à l'état liquide. C'est seulement avec de pareilles solutions qu'on peut obtenir une fibre, c'est-à-dire un cylindre de longueur indéfinie ou du moins dépassant le maximum, que peut atteindre, d'après les constantes de viscosité, un cylindre liquide.

Pour que les fils produits prennent la finesse voulue, il faut que les trous de la filière ne soient pas aussi fins que le fil à produire.

Les soies artificielles, ayant pour base le collodion, sont fabriquées par les fabriques unies de Chardonnet et de Lehner, les Vereinigte Kunstseide-Fabriken A.-G. de Franckfort s., qui comptent de grandes fabriques en Allemagne et en Suisse.

La soie Vandura, fabriquée par Adam Müller avec la gélatine, malgré son brillant extraordinaire, n'a pas conquis droit de cité, à cause de sa sensibilité à l'humidité. Les méthodes connues pour rendre la colle insensible à l'eau échouent, quand la matière première est si divisée, comme c'est le cas après le filage.

La solubilité de la cellulose dans le réactif de Schweitzer, c'est-à-dire une solution aqueuse d'hydroxyde de cuprammonium, repose sur la formation d'un sel de cuivre de la cellulose, un alcoolate, soluble comme les sels de cuivre dans l'ammoniaque. La préparation de solutions de cellulose filables au moyen de la liqueur cuprammonique ne réussit que si l'on emploie une cellulose traitée au préalable par la soude caustique, et si l'on opère dans des conditions bien déterminées.

Les fils sont reçus dans de l'acide sulfurique étendu : la cellulose insoluble est régénérée, en abandonnant son cuivre, qui peut être récupéré. Le procédé est employé par les Vereinigte Glanzstoff Fabriken A.-G., à Elberfeld, qui ont des usines à Oberbruch, près d'Aix-la-Chapelle et à Niedermorschwiler près de Mulhouse.

Il est connu sous le nom de *Glanzstoff* ou *Glanzseide* dans le commerce.

Les Fürstlich Guido Donnersmarckschen Kunstseiden und Acetatwerke, à Sydowsaue, près Stettin, font la soie artificielle avec la viscose de Cross et Bevan, solution du sel de soude de l'acide cellulosexanthogénique. La solution de viscose, d'après Stearn, est filée et reçue dans une solution de sulfate d'ammoniaque. Celle-ci précipite un sel acide de l'acide cellulosexanthogénique, insoluble dans l'eau et de consistance gélatineuse. La soie de viscose fraîchement produite n'est pas constituée par de la cellulose régénérée : celle-ci n'existe qu'après séchage de la fibre, traitement par divers agents, et opérations de blanchiment.

La soie de viscose définitive est constituée aussi par un hydrate de cellulose. Pour la préparation des soies nitrées et des « Glanzstoff », on se sert de cotons ou de déchets, bon marché, mais propres : pour la soie de viscose, on a recours à la pâte au sulfite ou à la soude.

D'après les travaux de Strehlenert, une bonne soie artificielle à l'état sec possède seulement le cinquième ou le tiers au maximum de la résistance à la rupture de la meilleure soie chinoise, et à l'état mouillé beaucoup moins encore. Il faut remarquer que la soie naturelle est presque toujours travaillée cuite, c'est-à-dire dans un état où sa résistance à la rupture est déjà moindre, et que la soie commerciale est généralement chargée, ce qui diminue rapidement sa solidité. On trouve beaucoup de soie naturelle sur le marché, dont la solidité est à peine supérieure à celle de la soie artificielle, qui possède, elle, l'avantage de ne pouvoir être chargée.

On emploie surtout la soie artificielle, dans les cas où l'on tient beaucoup au brillant et peu à la solidité, comme pour les articles de passementerie, les cordons, les boutons, etc. Elle sert aussi beaucoup

en mélange avec d'autres fibres, comme la laine, le coton, le jute, où elle doit produire des effets, pour les broderies et les tissus, pour les fils mélangés, la peluche, le velours, où elle donne le brillant, pour les imitations de fourrure, etc. Le prix de la soie artificielle, loin de baisser, par suite de l'accroissement de la production, n'a fait que monter.

La soie artificielle idéale devrait être constituée non par l'hydrate de cellulose, mais par une matière première, dont la résistance à l'humidité et à la rupture serait voisine de celle que présente la fibroïne de la soie naturelle. On a trouvé dans ces derniers temps une substance remplissant ces conditions, dans l'acétate de cellulose, qui est un éther de la cellulose, mais n'ayant pas l'inflammabilité du nitrate de cellulose. Comme la viscose, ce corps a été découvert par Cross et Bevan : une méthode simple de préparation en a été donnée par M. Lederer, dont le brevet appartient au prince Donnersmarck. L'acétate de cellulose, complètement amorphe, transparent comme le verre, se présente par rapport à l'eau comme un corps indifférent, tel qu'on n'en connaît point d'autre. C'est le plus complet des isolateurs électriques connus ; il est insoluble dans presque tous les liquides, excepté le chloroforme, certains phénols et le nitrobenzène. Tout récemment, on est arrivé à filer parfaitement l'acétate de cellulose : la soie ainsi obtenue se teint très bien. On peut, grâce à elle, faire des articles qu'on ne pouvait jusqu'à présent tirer de la soie artificielle : vêtements, sangles, courroies, tissus à filtrer, tamis, etc., inextensibles, durables et insensibles à l'humidité. La soie à l'acétate pour ces emplois sera même supérieure à la soie naturelle, qui ne s'y prête pas, parce qu'elle attire et retient beaucoup de sels : fer, aluminium, chrome, de leurs solutions : la soie à l'acétate est indifférente par rapport à celles-ci.

M. Max Müller montre, dans un tableau intéressant, l'accroissement de valeur du bois, par suite des transformations successives, qu'on lui a fait subir, depuis un certain nombre d'années.

1° Un mètre cube de bois pèse de 400 à 500 k. et vaut sur pied 4 fr. 50 ;

2° Comme bois de chauffage, sa valeur monte à 7 fr. 50 ;

3° Un traitement à la soude ou au sulfite, donnerait 150 k. de pâte de bois pour 1 mètre cube de bois, dont les 100 k. valent de 22 fr. 50 à 25 fr., soit environ 37 fr. 75 ;

4° La pâte transformée en papier prend une valeur de 52 à 60 fr. 50 ;

5° La pâte de bois filée humide, d'après le procédé Kellner-Türk, pour remplacer le jute ou le coton, prend une valeur de 62 fr. 50 à 125 fr. ;

6° La pâte de bois transformée en fibres semblables au crin de cheval acquiert une plus-value et monte à 1875 fr. pour 1 mètre cube de bois ;

7° La pâte de bois, transformée en soie artificielle, représente une valeur de 375 fr. ;

8° La pâte de bois acétylée et filée donne une soie artificielle de haute valeur, montant pour 1 mètre cube de bois à 6250 fr.

L'industrie de la soie artificielle présente d'immenses avantages pour les pays qui ne peuvent pas travailler la soie naturelle. Elle mettra un frein à la charge toujours croissante de cette dernière. Diverses maisons, récemment fondées, arrivent à produire des soies artificielles, qui diffèrent de moins en moins des soies naturelles. Les Vereinigte Kunstseidefabriken A. G., à Francfort, fabriquent, sous le nom de *Meteor*, une fibre d'un brillant extraordinaire, dans laquelle trois fils simples d'épaisseur moyenne sont réunis en un fil de soie grège, qui rappelle le crin de cheval, mais lui est supérieur sous bien des rapports. On fabrique avec, des dentelles, des chapeaux, des tapis, des ganses, etc. La paille et le crin artificiels des Vereinigte Glanzstofffabriken d'Elberfeld ne sont pas moins intéressants. Enfin la viscose (fabrique à Dieppe) n'a pas tardé à chercher de semblables modes d'emploi.

R.

ANALYSE

TANNIN (Dosage du), par MM. **J. GORDON PARKER** et **E. MUNRO-PAYNE** (*Soc. of Chem. Ind.*, 1904, p. 648).

Les auteurs font le procès de la méthode de dosage du tannin au moyen de la poudre de peau. Les nombres obtenus représenteraient, d'une part, la teneur en matières tannantes absorbées par la poudre de peau et celle d'autres matières solubles, non absorbées, considérées comme n'étant pas matières tannantes. Or il a été constaté que la poudre de peau absorbe les acides autres que l'acide tannique et retient certains corps indifférents, comme la dextrine, par exemple. La méthode à la poudre de peau est peu propre au dosage du tannin dans des liqueurs fortement chargées d'acides naturels : on connaît la difficulté d'obtenir des nombres concordants avec le cachou, les myrobolans et le sumac.

On a cherché à modifier et à perfectionner le procédé de dosage à la poudre de peau. Mais la plus grande difficulté, qui se présentera probablement toujours, est d'obtenir une poudre de peau type, exempte de matières solubles et ayant un pouvoir absorbant assez grand pour absorber tous les corps capables de s'unir avec les éléments de la peau. Les auteurs ont préparé de nombreux échantillons de poudre de peau, dans des conditions variables, en faisant usage d'aldéhydes et de sels de chrome, mais ne sont jamais parvenus à préparer une poudre de peau, de propriétés fixes et invariables. Ils ont trouvé que de légères variations dans la grosseur de la poudre, la partie de la peau employée (ventre, dos, etc.), la nature de l'animal, d'où provient la peau (vache, bœuf, taureau), la durée de l'action de la chaux, l'alcalinité et l'acidité des liqueurs, peuvent amener des différences de 1 à 2 %.

Les liqueurs tannantes renferment généralement, mais non toujours, outre le tannin réel et des corps non acides, une quantité variable d'acides (acides ou sels acides), qui est indispensable au tannage.

La base du tannage consiste dans la combinaison de l'acide gallo-tannique, c'est-à-dire de l'anhydride digallique ou un dérivé de ce corps avec le collogène. Les auteurs ont donc cherché à doser exactement l'anhydride digallique, et ils y sont arrivés au moyen de la chaux hydratée, qui donne avec lui un composé insoluble. On opère de la manière suivante :

On prend 300 c. c. d'une solution de chaux $\frac{N}{5}$ et on lui ajoute 200 c. c. de la liqueur à essayer. On agite bien le mélange, on filtre 100 c. c. et on titre l'excès de chaux restant dans le liquide filtré : on en déduit facilement la quantité de chaux combinée. Dans le cas de l'anhydride digallique pur, on trouve

que 1 gr. de ce corps absorbe exactement 125 c. c. de la solution de chaux $\frac{N}{5}$, ce qui correspond à 4 molécules de chaux pour 1 molécule d'acide.

$$C^{14}H^{10}O^{9} + 4Ca(OH)^{2} = C^{14}H^{10}O^{9}Ca^{4}(OH)^{8}$$

Le sel formé est insoluble : pour qu'il se forme, la chaux doit être prise en excès, sans quoi il se produit divers sels dont la formation entraînerait des erreurs de calcul. On peut remplacer la chaux par la baryte.

Quand le tannin est impur, et c'est le cas des matières tannantes, qui renferment des acides et des matières colorantes, libres ou combinées avec lui, il faut faire un second essai pour déterminer leur nature, leur poids et leur acidité. On prépare à cet effet une solution neutre de *colline*, en chauffant 60 gr. de bonne gélatine dans 500 c. c. d'eau distillée jusqu'à dissolution. On ajoute alors 120 c. c. d'une solution normale de soude caustique et chauffe au bain-marie 20 minutes à 90° C. On filtre et élimine ainsi les sels de chaux ou autres. On refroidit, met à 500 c. c. et titre 100 c. c. avec de l'acide chlorhydrique normal $\frac{N}{1}$, qui permet de calculer la quantité d'acide acétique nécessaire pour saturer exactement les 500 c. c., ce que l'on fait en présence de phénolphtaléine. On ajoute 1 c. c. de chloroforme pur, comme antiseptique, et on met à 1 litre, ce qui donne une liqueur à environ 5 % de colline (1). Ce corps serait le réactif le plus sensible pour déceler la présence du tannin par précipitation : on pourrait constater sa présence dans une solution à 1/10 000.

On prendra donc 200 c. c. de la liqueur tannante à essayer et on y ajoutera 100 c. c. de la solution de colline et 100 c. c. d'acide acétique $\frac{N}{5}$, ou, si l'on a affaire à de vieilles liqueurs, seulement 50 c. c. de colline et 50 c. c. d'acide acétique. Le tannin est complètement précipité, sous forme de cuir amorphe : on filtre et on ajoute à 200 c. c. de la liqueur filtrée, claire, 200 c. c. d'hydrate de chaux $\frac{N}{5}$; on agite bien et, au bout de 1 heure, filtre et détermine le chiffre d'absorption. En déduisant la quantité d'acide acétique ajouté, on obtient un chiffre correspondant à l'absorption diminuée de la quantité de tannin.

La colline précipitée se détache facilement des filtres en toile ou en papier. On la lave bien à l'eau distillée, sèche à 100° C. et la pèse : puis une fraction est soumise au procédé de dosage de l'azote de Kiehdahl. On obtient aussi des nombres donnant le pouvoir de formation du cuir de la solution tannante à l'essai, car le précipité de colline se présente sous la forme de cuir amorphe. Ce procédé présente donc de l'intérêt pour les chimistes qui s'occupent de la question du tannage du cuir. R.

DOSAGE DU TANNIN par la poudre de peau, par M. **H. WISLICENUS** (*Zeits. angew. Chemie*, 1904, p. 801).

L'auteur croit qu'on peut remplacer avantageusement la poudre de peau par l'alumine préparée d'une façon spéciale. A cet effet, 100 gr. de poudre d'aluminium sont agités avec une solution de soude caustique à 5 % : au bout de peu de temps, on décante le liquide, rajoute de la soude fraiche, qu'on décante à son tour, et le résidu est bien lavé par décantation. On ajoute un peu de chlorure de mercure (sublimé) à la dernière eau de lavage, et l'alumine hydratée est égouttée, puis séchée avec de l'alcool et de l'éther. La masse est passée par un tamis fin, pour éliminer le métal et certaines parties de l'oxyde; ce résidu pourra être traité comme précédemment. Si l'on veut, on peut traiter l'aluminium avec la solution éthérée de chlorure de mercure, puis avec la quantité voulue d'eau, et enfin sécher avec l'alcool et l'éther. L'oxyde est obtenu en calcinant l'hydrate d'aluminium, dans une capsule en porcelaine.

Pour faire le dosage du tannin, on ajoute peu à peu à 100 cc. de la liqueur à analyser 2,5 à 3 gr. d'hydrate ou bien 2 à 2,5 gr. d'oxyde ; on agite bien et on laisse reposer quelques heures. La liqueur claire est essayée avec un sel de fer pour vérifier si la totalité du tannin a été absorbée. On prélève 50 cc. de la liqueur claire, et on les évapore pour déterminer la quantité des substances non tannantes : le tannin est calculé par différence. On peut aussi, si l'on a employé un poids déterminé d'oxyde, peser celui-ci combiné au tannin, après l'avoir desséché, et déduire l'augmentation de poids : on peut aussi calciner la combinaison et obtenir le tannin par différence.

Les avantages de ce procédé résideraient dans la préparation facile et régulière du réactif, dans son pouvoir d'absorption complet, dans la petite quantité qu'il en faut prendre, dans la facilité qu'on a de le dépouiller par lavage des non tannins, etc. Voici quelques résultats :

	Liqueur.	Poudre de peau.	Alumine hydratée.	Alumine.
Acide tannique	tannin	0,1288	0,1285	0,1297
	non tannin.	0,0034	0,0037	0,0025
Acide gallique	tannin	0,0339	0,1306	0,1298
	non tannin.	0,1026	0,0059	0,0067
Écorce de chêne	tannin	0,3984	»	0,3947
	non tannin.	0,2144	»	0,1965
Extrait de châtaignier	tannin	0,5000	»	0,5001
	non tannin.	0,1000	»	0,1002

R.

MERCERISAGE

MERCERISAGE du lin et de la ramie (*Farber Zeitung*, 1904, p. 244).

La ramie possède par elle-même un beau brillant ; celui du lin est sensiblement moindre. Si l'on compare la structure des fibres du coton avec celle des fibres du lin ou de la ramie, on constate que les premières sont constituées par une cellule unique, tandis que les secondes comprennent de nombreuses petites cellules. La fibre du coton est traversée par un canal aplati, capillaire, tandis qu'au contraire celles du lin et de la ramie se présentent sous le microscope pleines et arrondies. Quand on traite la

(1) La préparation de la colline ressemble fort à celle du glycocolle. Réd.

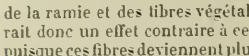
première par la soude, la structure se modifie : elle s'arrondit, et le canal capillaire, se rétrécit considérablement. Les autres, au contraire, en se gonflant, déterminent la rupture des petites cellules, et elles prennent un aspect inférieur à celui qu'elles avaient avant le traitement à la soude. Le mercerisage du lin, de la ramie et des fibres végétales analogues produirait donc un effet contraire à celui que l'on cherche, puisque ces fibres deviennent plus rèches et laineuses. Le traitement à la soude est, du reste, employé pour donner au jute un toucher laineux (laine de jute).

R.

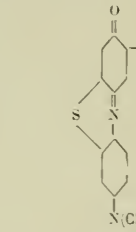
MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS (sur les) au soufre substantifs, par M. **F. POLLAK** (*Zeits. Farben u. Textil Industrie*, 1904, p. 234 et 253).

Le cas le plus simple est celui des colorants bleus au soufre, dérivés des leuco-indophénols réels, corps qui peuvent se représenter ainsi :



Il est probable qu'il faut que deux noyaux semblables, pour le moins, s'unissent grâce à l'intermédiaire d'un ou plusieurs atomes de soufre, le chromophore de la série de la diphénylamine passant à l'état de thiazine chromogène. Le Bleu pur immédiat, par exemple, aura pour formule :



En fait, la Clayton Aniline Company est arrivée à préparer un bleu soufré, qui doit peu différer du Bleu pur immédiat, en oxydant en milieu alcalin un mélange de *p.*-phénylènediamine monothiosulfonée et d'*o.*-disulfure de phénol. Le Bleu pur immédiat donne avec le bisulfite de soude un composé cristallisé de formule brute :

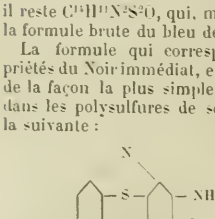
$$C^{14}H^{12}N^2S^3O^4 + NaHSO^3 + H^2O$$

Si l'on en retranche :

$$SO^3H + NaHSO^3 + H^2O$$

il reste $C^{14}H^{11}N^2S^2O$, qui, multiplié par 2, représente la formule brute du bleu de la Clayton Cy.

La formule qui correspond le mieux aux propriétés du Noir immédiat, en ce sens qu'elle explique de la façon la plus simple la solubilité du colorant dans les polysulfures de sodium, est certainement la suivante :



Comme matières premières pour la production des colorants soufrés, les corps de la série grasse, qui ne donnent que des colorants faibles, ont été abandonnés. La série des dérivés du naphtalène est presque épuisée. On peut dire que les matières premières rentrent actuellement dans les deux grandes classes :

1° Colorants provenant des dérivés simples du benzène (ainsi que des azoïques, des azines, etc.);

2° Colorants provenant des indophénols et des dérivés de la diphénylamine.

1re Classe.

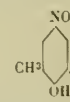
Les colorants *noirs* se sont faits plus rares, ce qu'il faut attribuer à ce que la formation de ces colorants implique celle de restes de diphénylamine avant ou pendant la fusion. Un nombre restreint de matières premières satisfait à cette condition : ce sont surtout l'*o.*-aminophénol, le *p.*-aminophénol et le *o.-p.*-diaminophénol ou le nitroaminophénol. De ce dernier, dérive le noir bon marché : Noir au Soufre de l'Actien Ges. f. Anilin Fabrik (D. R. P. 127835), pour lequel le dinitrophénol provenant de l'action de la soude sur le dinitrochlorobenzène (**1, 3, 4**), est chauffé au réfrigérant à reflux avec des polysulfures.

Récemment Kalle et Cie ont observé que le même dinitrophénol, chauffé à une température plus élevée, 130 à 160° C., donne un produit très riche, comme colorant, si on le réduit avec une quantité de tétrasulfure de sodium insuffisante pour la réduction complète.

D'après Sandoz (D. R. P. 136016), le dinitrophénol ou ses produits de réduction, chauffés sous pression à 150-170° C. avec une solution aqueuse d'hyposulfite, donneraient le beau noir dit Noir Thional.

Le même procédé, en présence d'un excès de soude caustique, a été breveté par Landshoff et Meyer (D. R. P. 144104).

Si au lieu de dinitrophénol, on emploie le dinitrocrésol :



on obtient, par l'ébullition en solution aqueuse, un colorant noir brun (D. R. P. 129564).

On obtient aussi des noirs, d'après Kalle (D. R. P. 150834), en chauffant avec du soufre et du sulfure de sodium, dans les proportions du tétrasulfure, un mélange d'*o.*-nitrophénol et de *p.*-phénylènediamine.

Les dérivés simples du benzène donnent naissance à des *verts* nombreux.

D'après Sandoz (D. R. P., 128815), on fond à 180-220° C. avec S et Na^2S, les alphylsulfone-*p.*-aminophénols, corps qu'on obtient facilement avec les sulfochlorures et le *p.*-aminophénol. La même maison a obtenu plus tard un colorant vert, au moyen des produits de réaction du *p.*-chloronitrobenzène ou du dinitrochlorobenzène sur le *p.*-nitrophénol en présence de soude alcoolique (D. R. P. 133043).

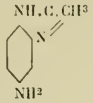
Kalle obtient (D. R. P. 138104) un vert, en opérant dans les mêmes conditions avec la *p.*-oxyphénylthiourée ou la *p.*-oxythiocarbanilide.

Un vert olive provient, d'après Œhler (D. R. P. 146064), de la fusion avec le soufre de la diformyle-*m.*-phénylènediamine, avec ou sans addition de sels métalliques. D'après Kalle (D. R. P. 139429), la dithiourée donne également un vert olive.

Le premier procédé pour la préparation d'un colorant *jaune*, de valeur pratique, est celui décrit par Cassella (D. R. P. 139430). La *m*.-toluylènediamine

est chauffée au-dessous de 120° C. avec du soufre, et le produit obtenu transformé en un jaune brunâtre par l'action du sulfure de sodium concentré ou de la soude caustique.

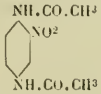
La B. A. S. F. emploie l'amino-α.-méthylbenzimidazol pour la préparation d'un colorant jaune pur (D. R. P. 142155). Ce corps se prépare en réduisant la dinitroacétanilide et a pour formule :



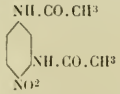
La couleur est un peu moins solide à la lumière que le Jaune immédiat D, mais d'un jaune beaucoup plus pur. On peut la diazoter et la développer sur la fibre.

Les Farbwerke de Hoechst obtiennent un colorant très voisin en partant de la diaminoacétanilide, de la formule :

La nitrodiacétyldiamine, de la formule :



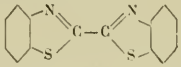
ou ses produits de réduction en milieu alcalin, ou bien encore son isomère de la formule :



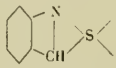
donnent en appliquant le même procédé de beaux jaunes purs (D. R. P. 146916 et 147729).

On voit que toutes les matières premières, qui donnent naissance à des jaunes sont de même structure. Non seulement les trois groupes substitués sont en (**1**, **2**, **4**), mais on constate encore la présence d'une chaîne latérale, renfermant des atomes de carbone, en ortho par rapport à un groupe renfermant de l'azote et l'existence de deux et même de trois groupes amino dans le molécule. Ces conclusions sont corroborées par la découverte d'un jaune brunâtre, faite par les Farbwerke de Hoechst (D. R. P. 143455) provenant de la fusion avec S et Na^2S de la *p*.-nitrotoluol.-*o*.-sulfamide, corps très différent des précédents :

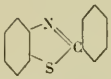
On est donc porté à attribuer les propriétés de ces colorants à la présence d'un groupe, cyclique probablement, renfermant du carbone, de l'azote et du soufre. On sait que Hoffmann avait déjà obtenu, par l'action du soufre sur l'acétanilide, un corps auquel il assigne la formule :



D'autre part, Ris admet (D. R. P. 126964) l'existence dans certains colorants soufrés, qui teignent également en brun jaune, de groupes de la forme :



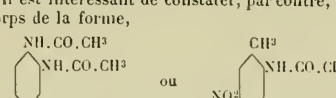
On trouve aussi dans les dérivés de la déhydrothiotoluidine, jaunes mais insolubles dans les alcalis, le noyau :



Enfin, théoriquement, l'existence de noyaux, tels que les deux suivants, n'est pas impossible.

On conçoit donc la possibilité de formation de systèmes cycliques de nature chromogène ou auxochrome, en partant des matières premières citées plus haut.

Il est intéressant de constater, par contre, que des corps de la forme,



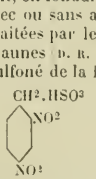
chauffés avec du soufre, ne donnent pas de colorants solubles.

Mais, si l'on emploie des amines aromatiques à point d'ébullition élevé, α-naphtylamine, benzidine, il se forme de beaux jaunes solubles (D. R. P. 147403).

Il se forme aussi, d'après Geigy (D. R. P. 138839), des jaunes ou des oranges brunâtres, quand on traite les dérivés mono ou diformylés de la *m*.-toluylènediamine ou les nitrotoluidines correspondantes par S et Na^2S. Les premiers, chauffés avec le soufre seul, donnent des colorants jaunes (D. R. P. 145762). En ajoutant de la benzidine ou de la *m*.-toluylènediamine au mélange, on obtient des couleurs d'une pureté remarquable (D. R. P. 145763 et 146917, Geigy).

La B. A. S. F. obtient, en fondant la *m*.-toluylènediaminedithiourée, avec ou sans addition de benzidine, des bases qui, traitées par les alcalis, se transforment en colorants jaunes (D. R. P. 144762).

Le dinitrobenzyle sulfoné de la formule :



donne des bruns fortement jaunâtres (D. R. P. 137125, B.A.S.F.), tandis que le *p*.-mononitrobenzyle sulfoné

donne un jaune brunâtre (D. R. P. 135636). Enfin la Ges. fur Chem. Ind., à Bâle (D. R. P. 135335) a énuméré un grand nombre de composés, teignant les uns en jaune, mais la plupart en brun ou en olive. Ce sont des composés méthylènamido, nitro, amido et oxybenzylidènamido, dans lesquels le groupe benzylidène ou méthylène est uni directement à l'azote, qu'on fond avec S et Na^2S ou bien S et NaOH.

Si l'on possède la fusion de la *m*.-toluylènediamine et du soufre au delà de 220°, il se forme un colorant brun rougeâtre qui teint presque en orange. Le produit est connu sous le nom de orange immédiat C (Cassella).

La maison Kalle a observé que la thiourée ou les dérivés uréiques de la *m*.-toluylènediamine avec S et Na^2S donnent des *bruns* rougeâtres (D. R. P. 139429 et 146914). La même maison obtient aussi des bruns oranges ou des bruns rougeâtres au moyen de dinitroluène, dans des conditions déterminées.

La nitroso-*m*.-toluylènediamine donne, d'après Cassella (D. R. P. 135637), quand on la fond avec le soufre, un brun rougeâtre. La nuance jaunit par l'addition d'acides organiques.

Un corps très recherché, comme matière première, pour la préparation de colorants soufrés, bruns ou jaunes, est la dinitroaniline. Dans le principe, on chauffait longuement la dinitroaniline à température élevée, avec des polysulfures de sodium : il se dégage de l'ammoniaque et se forme un colorant noir. Récemment, on a constaté qu'on obtient des bruns excellents en travaillant avec du soufre (D. R. P. 138858, B. A. S. F., et D. R. P. 139807, Weiler).

D'après Kœtzle (D. R. P. 127466), on obtient des colorants soufrés, en fondant avec S et Na^2S le produit de condensation de la *p*.-aminoacétanilide et du sulfure de carbone.

D'après Epstein (D. R. P. 131874 et 139989), on obtient des bruns en partant des dérivés polynitrés des benzidines tertiaires, ou bien en partant des *p*.-aminodérivés des diphénylméthanes nitrés. Heyden emploie (D. R. P. 129283) les dérivés nitrés, aminés et sulfonés du nitro-*m*.-crésol.

H. Lœster obtient par l'oxydation d'un mélange de *m*.- ou *p*.- nitraniline avec une amine (polyamine ou aminophénol) des corps qui, fondus avec du soufre, donnent des bruns et des noirs (D. R. P. 146915). Le même auteur utilise les produits qui proviennent de l'action de l'acide nitrique sur le noir d'aniline et ses homologues pour la préparation de colorants bruns (D. R. P. 143761). De la même manière, F. Riesz (D. R. P. 135562) obtient des bruns et des noirs, en partant de différents corps, proches du noir d'aniline.

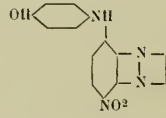
Pour obtenir des colorants bruns rougeâtres, Byk met en œuvre (D. R. P. 145909) l'acide diacet-résorcylique, qu'il chauffe avec des polysulfures : la matière première est évidemment trop chère. Le procédé présente néanmoins de l'intérêt, car il mène à celui de Geigy, qui chauffe vers 200° avec du soufre un mélange de résorcine et d'amines secondaires et tertiaires. Au cas de la diméthylaniline, il se forme le Corinthe Eclipse, qui se trouve dans le commerce : c'est le produit le plus rouge que l'on connaisse et, à ce point de vue, il surpasse le marron immédiat, qui doit être préparé d'après la D. R. P. 126175. Un produit très voisin s'obtient avec un mélange de dialkyle-*m*.-aminophénol et de résorcine ou de disulfure de résorcine, en présence de soufre. Si l'on remplace la résorcine par une amine, comme la *m*.-toluylènediamine, on obtient des colorants jaunes. Le procédé est intéressant, mais les *m*.-aminophénols alkylés sont bien chers.

Les composés azoïques peuvent donner des colorants bruns. Par exemple, Geigy fond avec du soufre les colorants azoïques dérivés de α et β-naphtol (D. R. P. 129945). Kalle part de colorants azoïques de la série du brun Bismark, faciles à obtenir.

On a aussi pris, comme point de départ, certaines azines. D'après la D. R. P. 147990 (B. A. S. F.), on obtient des colorants soufrés bruns, au moyen des azines du type du rouge toluylène, violet neutre, diamidophénazine, ou au moyen de leurs dérivés sulfonés.

Le premier violet rouge pur dérive de la trioxyphénylrosinduline et est dû à Kalle. Ce dernier corps se prépare en chauffant à 160-170° le chlorhydrate de benzolazo-α-naphtylamine avec du *p*.-aminophénol.

Une matière première, à la fois azine et dérivé de la diphénylamine (D. R. P. 144157) se prépare, d'après Kalle, en chauffant avec de la nitrosodiméthylaniline la *p*.-nitro-*o*.-amino-*p*.-oxydiphénylamine :



Cette phénozine donne, par fusion avec le soufre, un colorant violet gris.

IIe Classe.

Dans cette classe de colorants se trouvent surtout des *noirs* et des *bleus*. Les matières premières sont produites, soit par le procédé bien connu de condensation des dérivés chloronitrés dissymétriques avec les amines aromatiques, soit par la réduction des indophénols correspondants. Ceux-ci se forment par l'oxydation d'un mélange d'un phénol ou d'une amine, où la position para est libre, avec des dérivés du benzène, qui peuvent se transformer en corps quinoïdes. L'oxydation peut se faire en milieu alcalin avec l'hypochlorite de soude, le prussiate rouge, etc., ou en milieu acide avec le bichromate, le permanganate, le persulfate, etc. La séparation des sels métalliques précipités en même temps est souvent difficile : aussi l'ancien procédé avec les corps chloronitrés est-il préférable. Il se forme surtout des colorants noirs, parce que la présence d'un groupe amino ou oxy en ortho par rapport à la liaison diphénylamine favorise l'union de plusieurs complexes de même arrangement en un noyau cyclique.

La maison Kalle a breveté toute une série de procédés pour obtenir des colorants noirs en partant des dérivés de la diphénylamine. Les D. R. P. 129885 (noir de sulfaniline) et 133940 ont été cédés à la maison Cassella. Dans le premier, l'acide oxydinitrodiphénylamine carbonique est fondu avec S et Na^2S ; dans le deuxième, le même procédé est appliqué à l'acide dinitrophénylaminecrésotinique.

D'après la D. R. P. 141970, Kalle emploie un mélange molécule pour molécule d'*o*.-*p*.-dinitro-*p*.-aminodiphénylamine avec l'*o*.-*p*.-dinitro-*p*.-oxydiphénylamine ou les acides *m*.-carboniques de ces corps, comme on en obtient facilement un par la réduction du colorant azoïque provenant de la *p*.-nitraniline et du phénol (ou de l'acide salicylique), et la combi-

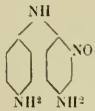
naison subséquente du produit de réduction avec le dinitrochlorobenzène. Il faut ajouter un peu de soude caustique au produit en fusion pour que le colorant soit soluble.

On obtient plus facilement des colorants solubles, en remplaçant la *p.*-nitraniline par la *p.*-nitraniline ortho ou métasulfonée (D. R. P. 147862).

Un mélange de tétranitrodiphénylsulfure, obtenu par l'action d'un excès de sulfure de sodium sur le dinitrochlorobenzène, et de dinitrooxydiphénylamine ou de son acide *m.*-carbonique, donne également un noir bon marché (D. R. P. 144644).

L'*o.*-*p.*-dinitro-*p.*-oxydiphénylamine-*o.*-sulfonée donne par la fusion avec le soufre un colorant noir (D. R. P. 143494).

Kalle a trouvé aussi que la dinitroamidodiphénylamine :



qui donne dans la fusion ordinaire avec le soufre des produits presque insolubles, fournit un noir facilement soluble, si l'on ajoute de la soude caustique pendant la fusion (D. R. P. 134704). Des observations analogues ont été faites par Lauch (D. R. P. 144119 et 147635) : la solubilité du colorant est augmentée par l'addition de glycérine, et l'on chauffe de 100 à 180° suivant la nuance à obtenir. Lauch a constaté aussi que les produits sont plus solubles, si on les laisse s'oxyder à l'air, après la fusion ordinaire (D. R. P. 140610).

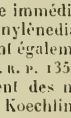
Étant donné le bas prix du *p.*-aminophénol, il n'y a plus d'avantage à lui substituer la *p.*-phénylènediamine. Celle-ci est toujours employée en combinaison avec le dinitrochlorobenzène. C'est ainsi que Byk obtient un colorant noir bleu, en fondant la base immédiate avec des sels métalliques, du soufre et du sulfure de sodium, tandis que le noir immédiat lui-même teint en noir verdâtre.

Si l'on fond la base immédiate avec un mélange moléculaire de *m.*-phénylènediamine et de *m.*-toluylènediamine, on obtient également, d'après Cassella, des colorants noirs (D. R. P. 135738).

On obtient également des noirs d'après Heyden (D. R. P. 129684) et Koechlin (D. R. P. 129738 et 131469), en fondant avec S et Na^2S, les produits de condensation du dinitrochlorobenzène avec les dérivés amino, nitro et sulfo de l'acide aminosalicylique, avec l'aminonaphtol (**1.6**) ou (**1.7**), ou l'acide de Clève.

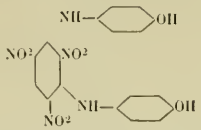
On obtient un colorant beaucoup plus riche que les précédents en partant de l'*o.*-*p.*-dinitro-*m.*-chloro-*p.*-oxydiphénylamine (D. R. P. 128725).

La B. A. S. F. remplace le dinitrochlorobenzène par le chlorodinitrophénol,

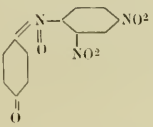


et obtient, en le combinant au *p.*-aminophénol, un dérivé de la diphénylamine, qui renferme un hydroxyle de plus que la base immédiate, et doit donner des produits plus colorants : ceux-ci sont noirs (D. R. P. 135635).

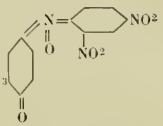
On arrive aussi à un noir en partant d'un produit (D. R. P. 137108), de la formule :



Les quinonoxime-éthers de formules,



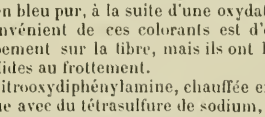
et



donnent également des noirs (D. R. P. 144765 et 148280). Ces corps proviennent de l'ébullition en solution alcoolique, en présence d'un corps donnant de l'acide chlorhydrique, du *p.*-nitrosophénol ou du *p.*-nitroso-*o.*-crésol.

La Société de Saint-Denis obtient des noirs par l'action du chlorure de soufre sur le phénol et le crésol : les corps ainsi préparés, mélangés de dérivés de la diphénylamine sont traités par des polysulfures de sodium (D. R. P. 131468).

Si les groupes nitro en ortho de la dinitro-oxydiphénylamine ne peuvent donner de liaison de diphénylamine, il se forme des *bleus*. Cette modification a surtout été étudiée par Kalle (D. R. P. 139099, 139679, 140792, 148341, 148342). Le groupe amino en ortho est rendu stable par la formation de dérivés de la thiourée. Par exemple, le corps suivant :



fondu avec du soufre, donne un colorant vert gris, qui se transforme en un colorant bleu par l'action de l'air en présence de sels neutres ou d'alcalis caustiques, ou mieux par l'action de l'eau oxygénée.

Un produit semblable provient de l'acide *m.*-carbonique correspondant, tandis que le colorant issu de l'acide *o.*-carbonique donne une nuance plus bleuâtre. Le meilleur produit semble provenir de la dithiourée, dérivée de la diamido-oxydiphénylamine car il tire directement en bleu gris et se change sur la fibre en bleu pur, à la suite d'une oxydation.

L'inconvénient de ces colorants est d'exiger un développement sur la fibre, mais ils ont l'avantage d'être solides au frottement.

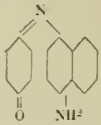
La dinitrooxydiphénylamine, chauffée en solution alcoolique avec du tétrasulfure de sodium, donne un bleu pur, qu'on isole en distillant l'alcool dans le vide, au-dessous de 80° (D. R. P. 132424 et 140063, Cassella).

La Société de Saint-Denis traite l'indophénol qui provient de l'α-naphtol et de la *p.*-phénylènediamine d'abord par le soufre, puis par le sulfure de sodium : il se forme un colorant noir (D. R. P. 131999).

D'après la D. R. P. 132212, de la Ges. f. Chem. Industrie, on fond avec du soufre les indophénols provenant du *p.*-aminophénol ou de ses produits de substitution, et d'amines ou de phénols dont la

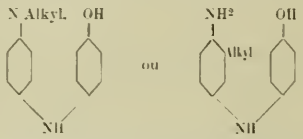
position para n'est pas occupée : on obtient des colorants allant du bleu foncé au noir.

Les indophénols du type :



bouillis avec des polysulfures de sodium et des sels de cuivre, se transforment en colorants verts.

Pour la préparation des colorants au soufre bleus, du type du bleu immédiat pur, on emploie plutôt les leucodérivés des indophénols. Il arrive presque généralement que les produits de formules :



donnent à 100°-140° des colorants bleus purs, que l'on peut puritier, soit en préparant la combinaison bisulfitique, soit au moyen de leucodérivé (D. R. P. 133481, 139947, 135952, 136188, 140733, Weinberg et Herz).

Le bleu immédiat pur correspond à la première formule : l'Indone immédiate de Cassela, bon succédané de l'indigo, appartient à la seconde. Il existe des verts bleuâtres de Cassela (D. R. P. 129540), provenant de la base du bleu immédiat pur, quand on ajoute un sel de cuivre à la fusion.

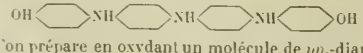
La Act. Ges. f. Anil. Fabrik. a trouvé que la *p.*-oxy-*p.*- diméthylamino diphénylamine donne un bleu pur, si l'on ajoute de la glycérine pour la fusion, et qu'on chauffe à 145° (D. R. P. 141752).

Geigy prépare, en traitant l'indophénol provenant de la diméthylaniline et du *p.*-aminophénol avec des sulfures neutres, un acide *p.*-oxy-*p.*- diméthylaminodiphénylaminesulfoné, qui, par une fusion ménagée, se transforme en un colorant bleu (D. R. P. 129325). L'addition d'un sel de cuivre pendant la fusion donne un vert (D. R. P. 135410). On rappellera aussi la méthode de la Clayton, Anil. Cy (D. R. P. 140964), que seule la difficulté de se procurer l'*o.*-disulfure de phénol a empêchée de devenir pratique.

Un procédé intéressant est celui de la Act. Ges. f. Anil. Fabrik., dont le point de départ est la *pp.*-dioxydiphénylamine, qu'on obtient déjà avec un bon rendement à basse température : en la fondant avec du soufre au-dessus de 180°, on obtient un colorant bleu-indigo (D. R. P. 149637).

Si l'on fond avec des polysulfures de sodium la *p.*-alkylamido-*p.*-oxydiphénylamine, en présence d'α ou de β-naphtol, il se forme des colorants bleus, qui ne sont pas identiques avec le Bleu immédiat, d'après la B. A. S. F. (D. R. P. 150546). On obtient un colorant violet en traitant par le soufre et le sulfure de sodium la *m.m*-dichloro-*p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine.

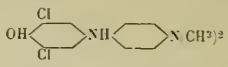
Les Farbwerke de Hœchst obtiennent des bleus indigo, en partant du corps :



qu'on prépare en oxydant un molécule de *pp.*-diaminodiphénylamine avec 2 molécules de phénol, et réduisant ensuite. Si l'on n'emploie que 1 molécule de phénol, il se forme le corps :

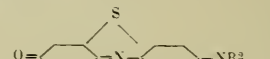
qui, fondu avec du soufre, donne un colorant bleu-indigo. Il est bon d'opérer à basse température et en présence de glycérine.

Il se forme aussi un colorant bleu-indigo si l'on part du corps :



qu'on traite en solution alcoolique, au réfrigerant à reflux, avec du soufre, du sulfure de sodium et de la glycérine.

La transformation de la diphénylamine en un noyau de thiazine, lors de la production des colorants soufrés bleus, sera mise en évidence si l'on part de corps voisins des thiazines, tels que les dérivés de la série du bleu méthylène renfermant des hydroxyles :



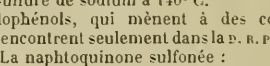
c'est-à-dire les violets méthylène. Chauffés avec du tétrasulfure de sodium dans l'alcool absolu, ils donnent des colorants bleus (B. F. 308557). Ces mêmes corps ou leurs indophénols, traités par du soufre et du sulfure de sodium en présence d'un phénol, donnent également des bleus, d'après la B. A. S. F.

On peut opérer tout autrement, en dissolvant le violet méthylène dans l'acide sulfurique fumant, avec du chlorure de soufre; il se forme un colorant soufré bleu violet.

Le violet méthylène traité à basse température par le sulfocarbonate de sodium et le soufre, ou par les trisulfocarbonates, donne des colorants verts (D. R. P. 138255).

On peut aussi faire bouillir avec du sulfure de carbone la solution alcoolique des colorants obtenus d'après le B. F. 308557, cité plus haut.

Les thioindamines sulfonées, provenant des *p.*-thiodiamines sulfonées, mono ou dialkylées, et des *m.*-diamines :

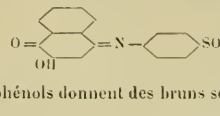


donnent par fusion avec le soufre des bleus violets (D. R. P. 135563).

La Société de Saint-Denis obtient aussi des bleus (D. R. P. 131567) en faisant réagir les produits soufrés (provenant de l'action du chlorure de soufre sur les phénols) sur les leuco-indophénols provenant de la *p.*-phénylènediamine et d'un phénol, en présence de sulfure de sodium à 140° C.

Les indophénols, qui mènent à des colorants bruns, se rencontrent seulement dans la D. R. P. 136618 (Sandoz). La naphtoquinone sulfonée :

dont le groupe sulfo est facilement substitué, est transformée en indophénol par les acides sulfaniliques ou leurs produits de substitution, par exemple :



Ces indophénols donnent des bruns soufrés.

R.

TEINTURE

TEINTURE en deux nuances sur mi-soie, par M. **A. SANDER** (*Färber-Zeitung*, 1904, p. 198).

La soie doit être teinte le moins possible par les colorants employés pour le coton. Or on sait que le coton mercerisé tire plus de matière colorante que le coton non mercerisé, et que le bain de teinture peut être moins concentré. Il y aura donc avantage à merceriser le tissu mi-soie avant la teinture.

A cet effet, on le passe dix minutes dans de la soude à 22° B., additionnée par litre de 100 c. c. de glycérine, lave et passe en bain d'acide acétique à 50 c. c. par litre d'eau.

Le coton est teint en colorants soufrés, en présence de sulfure de sodium, de carbonate de soude, de sulfate de soude et de caséine. La teinture se fait en 1 heure à 70° : puis on traite par le bichromate de potasse, le sulfate de cuivre et l'acide acétique. La caséine a pour but d'empêcher la teinture de la soie.

Les colorants à employer sont : pour réséda ou bleu-ardoise, le bleu katiguène au chrome 5G, qui donne en nuances foncées un gros bleu; pour gris bleu et bleu-marine, le bleu katiguène au chrome 2R. Le brun katiguène 2R donne des bruns mode rougeâtres et des bruns foncés ; les bruns jaunes katiguène R et GG donnent des bronzes, et le brun au chrome katiguène 5G des nuances plus jaunâtres.

Pour le noir, on emploie les noirs katiguène SWR,T et TG.

Le coton teint est bien nettoyé et la soie est teinte surtout avec des colorants tirant en présence d'acide acétique, tels que le bleu pur d'alizarine B, l'alizarine saphirol, l'alizarine astrol B, l'alizarine irisol, le jaune solide à la lumière et l'azophloxine 2G.

R.

TEINTURE DE LA LAINE (Utilisation des vieux bains de en noir (*Œsterreichs Wollen u. Leinen Industrie*, 1904, p. 496).

Les avantages de la teinture de la laine en noir, au moyen de colorants qu'on chrome après coup, résident dans l'emploi d'un seul bain, qui nécessite une moindre dépense de vapeur, un contact moins long de la marchandise avec le bain bouillant, et supprime l'addition d'acide qu'on est obligé de faire au second bain, quand on opère en deux bains. Un perfectionnement important à cette méthode consiste à teindre de nouvelles parties de marchandise dans le bain qui a servi pour la teinture et le chromatage ultérieur. Ce bain renferme encore de l'acide, de la laque de chrome non combinée, et le procédé à employer dépend de la nature du colorant employé. Celui-ci doit en tout cas, posséder la propriété de tirer également à une température initiale.

Avec le noir d'alizarine par exemple, la température du bain ancien doit être ramenée à 60° environ, avant qu'on puisse y teindre à nouveau.

Le bain doit aussi être neutralisé avant d'y ajouter le colorant, ce qui se fait au moyen de l'ammoniaque. Pour une cuve où l'on teint 120 k. de laine, on ajoutera de 600 à 800 c. c. d'ammoniaque.

On opérera de la manière suivante : le vieux bain étant amené par l'addition d'eau au volume et à la température voulus, on y versera la quantité nécessaire d'ammoniaque ; on remuera bien et introduira le colorant préalablement dissous au moyen d'un tamis. La laine sera alors entrée, et on chauffera doucement au bouillon. On ajoute alors de l'acide acétique étendu d'eau. Il est bon de bien manœuvrer la marchandise, qui, sans cela, serait légèrement inégale. Les teintures ainsi obtenues diffèrent toujours quelque peu de celles qui ont été faites sur bain frais : aussi est-il bon, pour la filature, de mélanger des parties faites sur bain frais et sur bain vieux.

Les données précédentes s'appliquent à la marque la plus ancienne de noir d'alizarine, la plus employée aussi, la marque WR. La marque WX extra réussit beaucoup moins.

Le noir d'anthracène au chrome de Cassella se prête très bien à la teinture sur vieux bains, d'autant plus qu'on peut commencer la teinture assez près du bouillon. On n'ajoute de l'eau que pour compléter le volume du bain, et l'on entre la marchandise, sans avoir à craindre qu'elle sorte inégale, vers 80-85°. La correction du vieux bain, pour une cuve de 120 k. de laine, se fait avec 1/2 à 1 k. d'oxalate d'ammoniaque. Les teintures exécutées sur le second et le troisième bains sont aussi belles que sur bains frais.

Si l'on compare le noir d'alizarine et le noir d'anthracène au chrome, on constate que le premier résiste mieux que le second au décatissage. Aussi emploie-t-on de préférence le premier pour la marchandise, qui sera apprêtée à une température élevée ou subira le décatissage, tandis que le second sera préféré si l'on ne doit pas avoir recours au potting.

Un troisième colorant qui se prête à la teinture sur vieux bain est le noir d'alizarine acide (*M.L.B*). On n'a pas à refroidir fortement le bain de teinture. On introduit la laine directement dans le bain, fait bouillir 15 à 20 minutes pour épuiser le chrome resté dans le bain, et refroidit. Alors on donne la quantité d'oxalate d'ammoniaque correspondant à l'eau qui a été ajoutée, puis le colorant bien dissous et étendu d'eau, et enfin peu à peu l'acide acétique : on monte lentement à l'ébullition.

R.

PROCÉDÉ DE TEINTURE Sur un nouveau, par M. **STRANGE** (*Deutsche Farber Zeitung*, 1904).

Ce procédé est celui de M. Monn. Il consiste à dissoudre des substances organiques dans un acide, l'acide acétique par exemple, à ajouter à la dissolution un sel métallique et une quantité déterminée de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Ce sera une molécule de H^2O^2 pour une molécule d'aniline. Si la solution des bases organiques a été faite avec un acide minéral ou un sel d'acide minéral, si l'eau oxygénée renferme de l'acide minéral libre, il faut ajouter un acétate, oxalate, tartrate, etc., pour neutraliser ledit acide.

La solution employée pour la teinture ne doit pas

se colorer en bleu sous l'action du chromate de potassium. Les couleurs qu'on obtient varient du brun clair au brun foncé : on produit aussi du gris. Les nuances varient avec les proportions des ingrédients employés. En partant de l'aniline et des sels de cuivre, on obtient des verts olive à la température ordinaire.

Le peroxyde d'hydrogène peut être remplacé par d'autres agents oxydants, ozone, persulfates, acide de Caro, hypochlorites, eau de chlore, permanganates. Tous les sels métalliques peuvent être employés, à l'exception des sels alcalins et alcalino-terreux. Ceux qui sont fortement colorés, fer, cobalt, nickel, chrome, cobalt, manganèse, platine, vanadium, cérium, sont particulièrement avantageux. Il est indifférent que les sels soient au maximum ou au minimum. Quant aux corps organiques ce peuvent être des mono ou poly-amidoimides, simples ou substituées, des dérivés hydroxylés du benzène ou de la naphtaline, ou aussi des amines tertiaires, du type de la diméthylaniline.

Le procédé de teinture en lui-même se fait en un seul bain et donne à bon compte des teintures très solides. Un grand avantage du procédé réside dans le fait que l'aniline, par exemple, pourra donner une série de nuances en faisant varier le sel métallique : c'en est aussi un que la teinture s'opère sans alcali ou acides minéraux. Il n'y a rien de commun entre les résultats du nouveau procédé et ceux qu'on obtient en faisant réagir les mêmes substances séparément ou successivement. Ce qui le caractérise, ainsi que ses effets, c'est l'emploi simultané d'un corps organique, d'un sel métallique et d'un oxydant.

Les proportions à employer sont poids égaux de la substance organique et du sel métallique, et molécule pour molécule de la substance organique et de l'oxydant.

Les nuances dépendent de la concentration du bain. La marchandise une fois introduite, le bain est chauffé : elle y est manœuvrée mécaniquement. Quand on est arrivé et resté à 80° un certain temps, l'opération est terminée.

On passe en eau chaude, avec ou sans savon, et sèche. On peut, si l'on veut, imprégner séparément la libre dans le bain de sel métallique et la plonger ensuite dans le mélange d'eau oxygénée et le corps organique.

Avec l'aniline, l'eau oxygénée et un sel de cuivre, on obtient un vert en quelques minutes, à froid.

Comme on l'a déjà dit, les nuances varient avec les proportions des ingrédients : voici quelques exemples pour 50 k. de marchandise :

Aniline	1 000 gr.	Brun clair.
H^2O^2	365 —	
Fe^2Cl^6	1 500 —	
Eau	1 500 lit.	
Aniline	2 000 gr.	Brun foncé.
H^2O^2	730 —	
Fe^2Cl^6	2 000 —	
Eau	1 500 lit.	
Phénol	2 000 gr.	Gris.
H^2O^2	730 —	
Fe^2Cl^6	2 000 —	
Eau	1 500 lit.	

R.

TEINTURE DU PAPIER, par M. J. NONNENMULLER (*Färber Zeitung*, 1904, p. 229).

Il existe deux méthodes pour teindre le papier : la première consiste à appliquer la couleur sur la surface du papier en feuilles, la seconde à colorer la pâte à papier dans la pile même.

La première fabrication s'exécute avec des solutions de couleurs d'aniline, épaissies à la gélatine, à la dextrine ou à la gomme, qu'on étend sur la surface du papier : elle nécessite l'emploi de colorants parfaitement solubles.

Pour la deuxième fabrication, généralement, on ajoute à la pâte le savon de résine, puis la solution du colorant et finalement l'agent de fixation. La laque colorée insoluble se trouve ainsi précipitée sur la libre, et le papier est collé en même temps. On peut employer tous les colorants, qui se fixent de cette manière.

Si l'on a à teindre de la pâte de papier blanchie, celle-ci doit être exempte de chlore pour éviter la destruction de la couleur. Si les solutions ne sont pas absolument limpides, il faut employer une plus grande proportion du corps qui précipite le colorant à l'état de laque.

Avec les colorants acides, les laques colorées sont précipitées au moyen de différents sels, tels que le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, etc. Pour le papier buvard, le mieux est d'avoir recours aux couleurs substantives, sans addition d'aucun ingrédient.

Pour préparer les papiers mélangés, on ajoute à la pâte déjà encollée pendant la teinture, de petits bouts de fils de jute ou de cellulose, qui sont teints avec addition de sulfate d'alumine ou de sulfate de soude et avec 1 à 1/2 % au maximum de colorant.

Généralement la teinture s'opère de la façon suivante : pour 100 k. de pâte, on emploie 4 k. de sulfate d'alumine et 50 lit. de colle de résine; on peut aussi introduire du tannin, 2 à 3 fois le poids du colorant, dans le but d'augmenter la solidité. On verse d'abord la solution du colorant et celle du sulfate d'alumine, et l'on manœuvre quelque temps l'appareil, pour bien opérer le mélange. Puis on ajoute la colle de résine, préparée comme suit : à 1 k. de colophane, on ajoute 200 gr. de soude calcinée, dissous dans 1 lit. 1/2 d'eau; on fait bouillir 3 heures, laisse déposer 1 à 2 jours, écume et étend chaque kilogramme de cette préparation avec 10 litres d'eau de condensation.

Pour la lithographie et les papiers peints, qui ne doivent pas décharger à l'eau, on se sert de laques de couleurs d'aniline, qui sont appliquées sur le papier au moyen de solution de colle ou de gélatine : après séchage, on donne le brillant ou satinage. Ces laques sont obtenues en précipitant les couleurs d'aniline solubles dans des corps insolubles, faisant office de supports : ce seront le kaolin, le gypse, l'amidon, le blanc fixe, etc... ; pour les laques destinées à la lithographie, on emploie l'hydrate d'alumine préparé au moyen de 300 parties d'alun ou de sulfate d'alumine et 125 parties de soude calcinée. La quantité de colorant à employer dépend de sa richesse et de la nuance à obtenir. Voici quelques exemples de pareilles laques.

Colorants basiques.

20 gr. colorant
2 lit. eau.
100 à 400 gr. kaolin.
200 c. c. solution tannin à 20 %.
200 c. c. solution sulfate d'alumine à 20 %.

Colorants acides.

20 gr. colorant.
2 lit. eau.
100 à 430 gr. kaolin.
200 c. c. solution chlorure de baryum à 20 %.
200 c. c. solution sulfate d'alumine à 20 %.

Colorants de résorcine.

20 gr. colorant.
2 lit. eau.
100 à 400 gr. kaolin.
200 c. c. solution acétate de plomb à 20 %.

Colorants substantifs.

20 gr. colorant.
2 lit. eau.
100 à 400 gr. kaolin.
200 c. c. solution chlorure de baryum à 20 %.

Filtrer la laque, la sécher, la pulvériser et la mélanger avec l'épaississant. Appliquer sur le papier, sécher et satiner. R.

ACTION DU SULFATE DE CUIVRE dans le traitement, après teinture, des colorants azoïques directs pour coton, par M. **Ed. Justin-Mueller** (*Société industrielle de Rouen*, 1904).

L'action protectrice contre la lumière solaire qu'exercent les sels de cuivre, et principalement l'oxyde de cuivre sur certains colorants a été étudiée par M. Albert Scheurer (1). Ce chimiste a principalement étudié l'action d'un dépôt d'oxyde de cuivre sur un jaune à la graine de Perse fixé à l'alumine, l'alizarine marron fixé au chrome, le brun d'anthracène fixé au chrome et au nickel, sur un gris d'alizarine fixé au chrome et sur de l'orangé solide fixé au chrome. Il conclut que l'oxyde de cuivre tamise la lumière avant d'arriver sur les couleurs et qu'elle se trouve ainsi dépouillée d'une partie ou de la totalité de son activité. Cette théorie concernant le dépôt d'oxyde de cuivre reste indemne, et je la cite pour bien préciser que le présent travail l'influence nullement et a trait à une question toute autre.

Lorsqu'on traite une teinte faite avec un colorant direct pour coton dans un bain très dilué de sulfate de cuivre, la teinte change, pour ainsi dire, toujours et cela, selon le colorant, dans une orientation différente. Cette nouvelle teinte est dans beaucoup de cas plus solide à la lumière que la teinte primitive; dans d'autres, tout en devenant plus solide à la lumière, elle devient en même temps plus solide au lavage.

Le changement de nuance et la solidité acquise persistent après un lavage à l'eau.

D'après le changement de nuances que provoque le traitement au sulfate de cuivre et d'après le différent degré de solidité des teintes obtenues, nous sommes tentés à admettre que par ce traitement le sulfate de cuivre agit chimiquement, que le cuivre entre dans la molécule de la matière colorante. M. Albert Scheurer (2) a dans ses travaux aussi observé que le cuivre donne des combinaisons avec les matières colorantes, que certaines couleurs sont pour ainsi dire dénaturées en se combinant avec le cuivre, et c'est précisément pour cette raison, c'est-à-dire pour éviter cette combinaison, qu'il a été amené à étudier l'action de l'oxyde de cuivre insoluble.

Dans le cas qui nous occupe, nous chercherons à déterminer de quelle façon le cuivre se combine avec les matières colorantes dans les traitements après teinture.

Observons ce qui se passe en traitant les teintes après teinture, nous trouvons :

1° Que l'action se produit dans un bain relativement étendu;

2° Qu'elle s'effectue généralement mieux à chaud qu'à froid;

3° Que les teintes changent plus ou moins de ton;

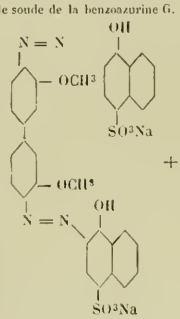
4° Que parfois la solidité à la lumière se modifie;

5° Que dans certains cas la matière colorante devient moins soluble, que la solidité au lavage augmente par ce fait;

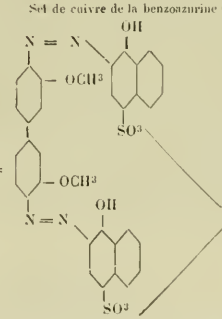
6° Qu'un lessivage alcalin très énergique ramène en général la teinte et la solidité primitives.

Nous pouvons, d'après ces observations, émettre l'avis que par ce traitement il y a double décomposition entre le sel de soude des matières colorantes (qui sont des sels de soude d'acides sulfoniques) et le sulfate de cuivre. Il se formera d'une part le sel de cuivre de la matière colorante sulfonée et d'autre part, du sulfate de soude; cette réaction se symbolise par l'équation suivante :

Sel de soude de la benzoazurine G. (1).



Sel de cuivre de la benzoazurine G.



Dans cette réaction, le cuivre ira en premier lieu au groupe sulfonique comme indiqué dans l'équation, mais il pourrait, dans certains cas, après avoir saturé le groupe SO^3H, aller aux hydroxyles libres; il est même très probable que cela se passe ainsi.

Prenons en général le traitement du sulfate de cuivre après teinture, nous trouverons que l'action :

1° Se produit dans certains cas à froid;

2° Quelle se modifie; nous observons la modification par le changement de nuance, en variant les proportions de cuivre;

3° Qu'une modification se produit par l'élévation de la température;

4° Que, dans certains cas, l'action ne se produit pour ainsi dire qu'à chaud.

D'après l'équation ci-dessus, ces différents cas ne s'expliquent pas aisément, si ce n'est pour les points 3 et 4 par le degré de solubilité de la matière colorante; en effet, les colorants peu solubles, tel que

(1) *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, 1891, p. 82.
(2) D'après une communication privée.

(1) Nous prenons comme type la benzoazurine G, parce que c'est la première matière colorante pour laquelle ce traitement a été préconisé.

le noir jais diamine, le noir diamine RO, etc., ne réagissent qu'à température élevée. Nous pouvons dans ce cas, admettre que pour les colorants peu solubles il faut une pression osmotique plus grande pour les faire entrer en réaction. Pour le point 3, on peut admettre que les particules de la matière colorante n'entrent que l'une après l'autre en réaction, d'où teinte intermédiaire ou inégale, ce qui se produit souvent. Pour le point 2, on pourrait évidemment émettre une explication analogue, mais l'explication que nous venons de voir pour ces deux points est sujette à discussion.

D'après les observations faites, nous pouvons, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, admettre que dans certains cas et sous certaines conditions le cuivre va dans les hydroxyles libres, nous verrons plus loin qu'avec les colorants azoïques non sulfonés le cuivre ne peut aller que dans les hydroxyles. Le changement de teintes dans le traitement au sulfate de cuivre par l'élévation de température ou par l'augmentation des proportions de ce sel s'expliquent ainsi aisément. En effet, le cuivre ira facilement aux groupes sulfonés, tandis qu'il faudra des conditions plus énergiques (température plus élevée) pour qu'il aille aux hydroxyles; en outre, il faudra une augmentation de sel de cuivre s'il n'y en a pas assez en présence.

Les teintes après le traitement en sulfate de cuivre sont modifiées dans leur ensemble, elles ont d'autres propriétés; il est du reste tout indiqué que les sels de cuivre des matières colorantes sulfonées aient d'autres propriétés que leurs sels de soude.

Citons le changement que subit par ce traitement la teinte de quelques matières colorantes azoïques directes :

La benzopurpurine 10 B, qui donne un rouge bleuté, devient violette, lilas et reste violette après un lavage en savon et carbonate de soude léger.

La benzopurpurine 4 B, qui donne un rouge, brunit légèrement et ternit sans augmenter sensiblement de solidité au lavage.

Le rouge Congo, qui donne un rouge, brunit et devient plus pâle.

Le rouge solide diamine F devient brun-cachou.

L'azo bleu devient brun-corinthe terne.

Le bleu pur diamine FF verdit.

Le bleu diamine RW verdit.

Le bleu brillant diamine G violace (rougit légèrement).

Le bleu diaminéral R fonce et verdit.

Le benzo bleu noir au chrome verdit et ternit.

Le benzo bleu noir R devient corinthe.

Le benzo gris S devient brun vineux.

Le gris diamine G violace, devient plus frais; sa teinte verdâtre devient gris argent.

Le vert diamine B devient brun chocolat.

Le noir Colombie B devient violet noirâtre.

Le benzo noir S extra devient brun violacé terne.

Le noir diaminéral B fonce et verdit.

Pour déterminer d'une façon plus exacte et plus concluante l'action du sulfate de cuivre, j'ai formé en substance le sel de cuivre de plusieurs matières colorantes, desquelles le changement avec le sulfate de cuivre est très caractéristique.

J'ai ensuite, premièrement, teint le sel de cuivre sur coton;

Deuxièmement, décomposé le sel de cuivre et reformé en substance le sel de soude, que j'ai de même teint sur coton. Il en est résulté : 1° que le sel de cuivre d'un colorant teint le coton dans le même ton que celui qu'on obtient en traitant une teinte faite avec le sel de soude du même colorant en sulfate de cuivre après teinture; 2° que le sel de cuivre formé en substance, retransformé en sel de soude, teint le coton *dans le même ton* que le sel de soude primitif, *ce qui prouve qu'il y a effectivement formation d'un sel de cuivre* en traitant les matières colorantes azoïques directes sulfonées, ou leurs teintes sur coton, en sulfate de cuivre.

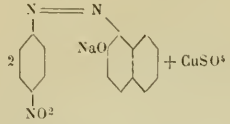
Je donne ci-après le caractère du sel de cuivre formé en substance de quelques colorants, comparativement avec leur sel de soude.

La réaction avec les acides concentrés est la même pour les deux sels, ce qui, du reste, ne peut guère être autrement. Dans le tableau ci-contre sont exposées les propriétés des deux sels de quelques colorants.

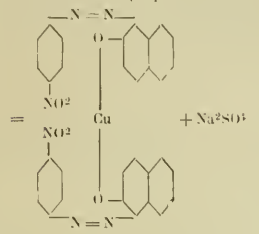
	Benzopurpurine 10 B. Sel de		Azobleu. Sel de		Bleu diamine BW. Sel de		Vert diamine B. Sel de	
	Na.	Cu.	Na.	Cu.	Na.	Cu.	Na.	Cu.
Se dissout dans l'eau.	En rouge grenat.	Moins bien en violet rougeâtre.	En violet rougeâtre.	Moins bien en violet bleuâtre.	Facilement en bleu.	Insoluble même dans l'eau bouillante.	En vert.	Moins bien en violet noir brunâtre.
En additionnant de la soude caustique.	Précipité rouge grenat.	Ne change pas.	Rouge ponceau.	Rouge corinthe.	Rougit légèrem.	Se dissout en bleu violet	Change peu devient plus olive et plus terne.	Brun cachou rougeâtre.
Dans l'alcool.	Soluble en rouge ponceau.	Soluble en rouge cerise avec fluorescence bleu	Soluble en violet rougeâtre.	Insoluble.	Soluble en bleu.	Insoluble.	Un peu soluble en vert.	Moins soluble en corinthe.
Nuance en teignant sur coton en bain neutre.	Rouge.	Lila.	Bleu violacé.	Corinthe terne.	Bleu.	N'est sol. qu'avec addit. d'un alcali.	Vert.	Brun chocolat.

L'action du sulfate de cuivre sur le rouge de paranitraniline et sur le bleu de dianisidine ne peut pas être exactement la même que celle sur les colorants sulfonés, vu qu'il n'y a pas de groupe sulfo dans leurs molécules, mais elle est analogue; le sel de cuivre se forme dans ce cas aux hydroxyles de ces colorants d'après les schémas suivants :

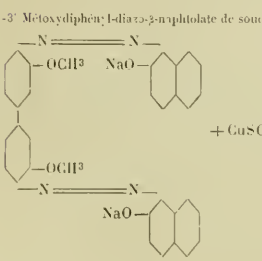
Paranitrobenzène-azo-β-naphtolate de soude.



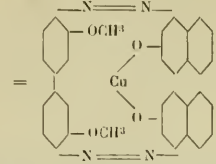
Paranitrobenzène-azo-β-naphtolate de cuivre.



4-3' Métoxydiphényl-diazo-β-naphtolate de soude.



3-3' Métoxydiphényl-diazo-β-naphtolate de cuivre.



J'ai formé en substance le sel de cuivre d'un de ces colorants en faisant bouillir de la laque de rouge de paranitraniline avec un excès de sulfate de cuivre et j'ai obtenu une laque brune absolument de la même nuance que le brun qu'on obtient en traitant au bouillon du coton teint en rouge de paranitraniline avec du sulfate de cuivre. J'ai décomposé ensuite le sel de cuivre par de l'acide sulfurique dilué; j'ai bien lavé à l'eau distillée et j'ai reformé le sel de soude qui était rouge comme le produit de départ.

La possibilité de réformer le produit primitif prouve qu'il y a eu effectivement formation d'un sel de cuivre. Je n'ai pas formé le sel de cuivre en substance du bleu de dianisidine; mais le résultat obtenu avec le rouge de paranitraniline est suffisamment concluant pour admettre pour le bleu la même transformation.

La soudure de deux molécules de paranitrobenzène-azo-β naphtol par la formation en sel de cuivre explique la difficulté qu'on éprouve à former le brun de paranitraniline sur libre. Le changement profond et complet de la teinte confirmerait aussi l'augmentation de la molécule du colorant.

Les essais en substance avec les colorants sulfonés ont été faits comme indiqués pour le rouge de paranitraniline.

Comme conclusion, nous pouvons admettre qu'en traitant une matière colorante azoïque sulfonée ou hydroxylée en substance, ou sur la libre, par du sulfate de cuivre ou un sel de cuivre analogue, il se forme un sel de cuivre de la matière colorante au groupe sulfo, soit aux hydroxyles et dans certains cas, aux deux groupes s'ils se trouvent en présence.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Préparation de bornéol, d'isobornéol et de camphre (*Chem. f. v. Heyden*) (B. F. 339504, 11 janv.-11 juin 1904).

Procédé pour produire du m.-crésol à l'aide de crésol brut (*Chemin f. Ludenburg*) (B. F. 339880, 25 janv.-21 juin 1904).

On se sert de la différence de solubilité des sels de chaux, celui du *m.*-crésol est moins soluble que celui du *para*.

Fabrication d'achroodextrine par le traitement de la tourbe (*Reynaud*) (B. F. 340719, 25 fév.-19 juin 1904).

On chauffe la tourbe *acide* sous pression à 110-115° C., avec trois à cinq fois son poids d'eau et pendant une demi-heure à une heure selon l'acidité de la tourbe.

Perfectionnement au traitement de la viscose (*Société La Viscose*) (B. F. 340563, 19 fév.-9 juill. 1904).

100 k. viscose à 10 % cellulose et 100 lit. d'eau renfermant 10 % sel marin et 10 % bicarbonate de soude; on essore, puis on verse dans le panier une nouvelle solution de sel à 50 %; les sous-produits sont éliminés sans nuire à la solubilité de la cellulose.

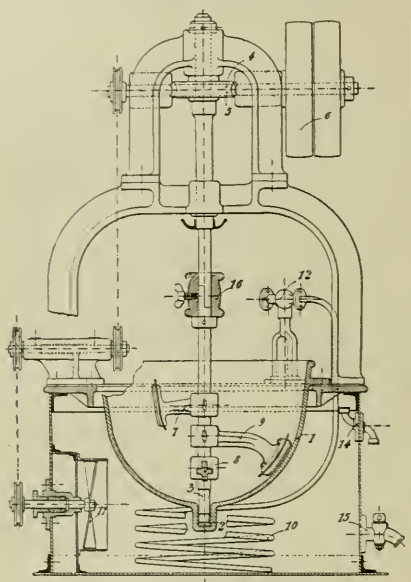
Production de cyanures d'acides (*Badische*) (B. F. 338818, 5 déc. 1903-4 août 1904).

Fabrication d'éther de l'acide triméthylcyclohexenonecarbonique (*Cie Paris*) (B. F. 338814, 23 mai 1903-4 août 1904).

Fabrication d'acides oxy-cyclohexanecarboniques et leurs éthers, d'acides cyclohexènecarboniques et leurs éthers et d'oxy-cyclohexanecarbinols (*Cie Paris*) (B. F. 338815, 25 mai 1903-4 août 1904).

Cuiseur pour le traitement de la viscose [*Société La Viscose*] B.F. 339564, 13 janv.-13 juin 1904.

La viscose demande à être purifiée par une coagulation à une température fixe déterminée. Pour y arriver, on se sert d'un appareil composé d'une

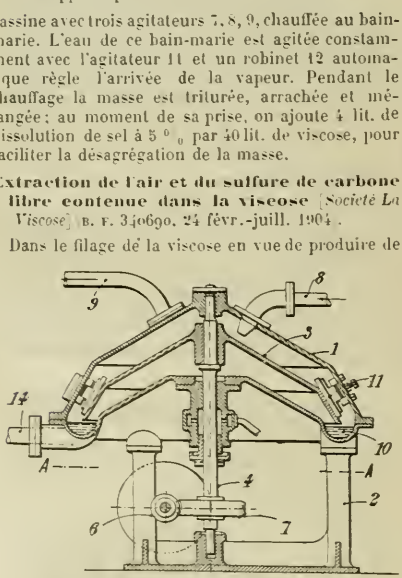


Appareil pour la cuisson de la viscose.

bassine avec trois agitateurs 7, 8, 9, chauffée au bain-marie. L'eau de ce bain-marie est agitée constamment avec l'agitateur 11 et un robinet 12 automatique règle l'arrivée de la vapeur. Pendant le chauffage la masse est triturée, arrachée et mélangée; au moment de sa prise, on ajoute 4 lit. de dissolution de sel à 5 % par 40 lit. de viscose, pour faciliter la désagrégation de la masse.

Extraction de l'air et du sulfure de carbone libre contenue dans la viscose [*Société La Viscose*] B. F. 340690, 24 févr.-juill. 1904.

Dans le filage de la viscose en vue de produire de



Appareil pour extraire l'air de la viscose.

la soie, la moindre trace de gaz cause la rupture du fil. Pour extraire l'air et le sulfure, à l'intérieur d'un récipient conique 1 tourne un cône 3 moins poli sur lequel arrive la viscose amenée par 8. Le vide est fait dans l'appareil, et on fait tourner le cône 3 six tours par minute. La viscose s'étale en couche mince, elle se répand et est malaxée par les spatules 11 avant d'arriver à la gouttière 10 et de s'écouler par 14 dans un vase vide d'air.

MATIÈRES COLORANTES.

MATIÈRES COLORANTES NATURELLES. — **Matières tinctoriales obtenues avec les tubercules d'asphodèle** [*A. Badoil* et *J.-E. Valadon*] B. F. 338478, 28 nov. 1903-24 mai 1904.

La touffe d'asphodèle lavée, épierrée et divisée est traitée par l'eau à 30-60° C. à plusieurs reprises, avec compression pour extraire l'eau colorée et on concentre celle-ci au degré voulu pour les industries qui emploient de préférence la teinte noire végétale.

AZOÏQUES. — **Préparation de laques nouvelles** [*Bayer*] B. F. 339606, 14 janv.-14 juin 1904.

Anthranilique + **1** naphtol **3** ou **3-6** sulfonique. Avec le chlorure de baryum, on arrive à une laque rouge jaune avec le **3** sulfo, tandis qu'avec le **3-6** elle est rouge bleuâtre.

Préparation électrolytique de matières colorantes azoïques [*C. F. Boehringer & Söhne*] B. F. 340447, 15 fév.-6 juill. 1904.

Dans un diaphragme comportant une anode de platine et un agitateur on met 93 p. d'aniline, 34 p. sel β, 69 p. nitrite et 700 p. d'eau. Le diaphragme est entouré d'une lessive de soude étendue avec cathode de nickel.

On fait passer un courant de 0,5 à 7,5 ampères par 100 cm², la température variant de 40 à 90° C. Quand le nitrite est décomposé, on interrompt le courant; de la liqueur anodique rouge, on retire le colorant.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques sur mordants [*Act. gesel. Berlin*] (Add. 2660 du 30 déc. 1903-3 juin 1904 au B. F. 331121).

Substitution d'un groupe acétyle à un H du groupe amino dans l'*o.-p.*-aminophénol-*o.*-aminé :

Ex. : HO^2S, HO, H^2N, N, CH^3, $CO.CH^3$ + β_1 naphtol β_3 sulfo.

Le groupe acétyle est éliminé.

Le colorant teint la laine en rouge bleuâtre; devient noir bleuâtre par un chromatage.

Production de nouveaux colorants monoazoïques [*F. Bayer*] Add. 2678 du 27 nov. 1903-28 juin 1904 au B. F. 323808.

Préparation, en *milieu acide*, des colorants du brevet principal qui étaient obtenus en milieu alcalin.

Production de colorants *o.*-oxyazoïques susceptibles d'être chromés sur fibre [*Badische*] B. F. 338819, 17 déc. 1903-4 août 1904.

Les diazo-α-naphtylamines polysulfoniques ayant un groupe sulfo en *ortho* de l'aminogène échangent facilement ce groupe contre OH. Les *o.*-oxydiazoïques résultant ne se combinent plus qu'avec des composants énergiques comme le β-naphtol. Les colorants résul-

tants sont rouge brun ou violet, ils deviennent noir bleu par chromatage.

Ex. : t.246 naphtylamine-trisulfo + 12 k. 5 HCl ($d = 1.16$) + 7 k. nitrite + 15 lit. d'eau. Le diazo-formé, ajouter 26 k. 5 soude dans 100 lit. d'eau : agiter 3/4 d'heure et ajouter 16 k. β-naphtol + 40 lit. d'eau + 13 k. 6 soude à 40° B. ; agiter à 50° C., acidifier et précipiter.

Production de colorants disazoïques [*Badische*] (B. F. 338782, 3 mai 1903-4 juill. 1904).

Colorants dérivés du 1-5 dioxynaphtalène : 2 mol. diazobenzène-sulfo = bordeaux foncé ; — 2 mol. 1.4 diazonaphtalène-sulfo = violet ; — 1 mol. diazobenzène + 1 mol. diazosulfosalycylique = violet foncé.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production de colorants bleus sulfurés en partant de l'indophénol $OHC^6H^4N = C^6H^4 = O$ ou de ses homologues** [*Act. gesel. Berlin*] (B. F. 338761, 8 avril 1903-4 juill. 1904).

On chauffe 24 h., à 110-125°C., 30 k. indophénolate de soude, 80 k. soufre et 150 k. sulfure sodium. Le colorant teint le coton en vert bleuâtre foncé ; devenant indigo par oxydation.

Il serait différent de celui des B. F. 284387 et 303524.

INDIGO. — **Production de l'indoxyle et de ses homologues ainsi que de leurs dérivés** *Fab. Baloise* (B. F. 340695, 24 fév.-13 juill. 1904.)

La fusion de la phénylglycine avec les alcalis donne un mauvais rendement en indoxyle. On améliore ce rendement en employant un alcoolate obtenu en dissolvant du sodium dans une quantité équivalente d'une solution alcoolique de potasse caustique et éliminant ensuite l'alcool. On ajoute alors du sodium métallique et un peu de sulfite de sodium.

Pas d'indication de rendement.

Procédé perfectionné de production des matières colorantes d'indigo des fusions « leuco » obtenues de la phénylglycine et de ses dérivés au moyen d'amidure d'alcali [*Cie Par.*] (B. F. 338824, 26 mai 1903-4 août 1904).

La présence d'un nitrate alcalin augmente le rendement en indigo, en transformant, en ce dernier, les combinaisons rouges formées dans la fusion.

La fusion provenant de 300 k. phénylglycine de potassium et d'amidon dilué d'alcali (B. F. 312763) est introduit dans 4000 lit. d'eau renfermant 25 k. de nitrate de soude. On fait passer dans la masse un courant d'air ou d'oxygène.

ANTHRACÈNE. — **Procédé nouveau pour la préparation des dérivés de l'anthraquinone** *Bayer* (B. F. 340517, 17 fév.-8 juill. 1904).

On traite l'α-amino-anthraquinone ou l'α-alcoyl ou leurs sulfoniques par l'acide sulfurique fumant monohydraté ou ordinaire.

1° 50 k. α-amino-anthraquinone + 1000 k. SO^4H^2 à 80 % SO^3, à 25-40° C. = 1.4 amino-oxyanthraquinone.

3° 50 k. α-amino-anthraquinone, 6 sulfo + 1000 k. SO^4H^2 à 80 %, SO^3 à 30-35° C. = α-amino, 4 oxyanthraquinone, 6 sulfo.

4° 20 k. α-amino anthraquinone 400 k. SO^4H^2 à 66° B. et 10 k. acide borique = *p*.-amino-oxyanthraquinone.

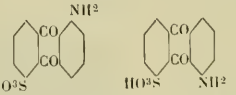
5° α.-méthyl-amino-anthraquinone, 400 k. SO^4H^2 à 20 %, SO^3 et 10 k. acide borique = α-méthyl-amino, 4 oxyanthraquinone, 2 sulfo.

Teint en bleu la laine chromée.

Préparation des matières colorantes de la série de l'anthracène [*Cie Par.*] (B. F. 338756, 16 avril 1903-4 juill. 1904).

Les amino-anthraquinone-sulfo de Claus ont les formules suivantes :

En nitrant l'anthraquinone *o*.-sulfonique, on a deux nouveaux dérivés :



qui, traités par les halogènes, puis les amines et enfin sulfonés, forment des colorants teignant en bleu la laine.

CYANINES. — **Fabrication de nouvelles matières colorantes « cyanines » pour sensibiliser les plaques photographiques** [*Cie Par.*] (B. F. 338780, 1er mai 1903-4 juill. 1904).

En employant des quinolines substituées dans la position *m*. ou *p*., comme les *m*.-et *p*.-toluquinaline et quinaldine, on obtient des cyanines substituées qui ont la propriété de rendre la plaque photographique deux fois plus sensible au rouge que la cyanine connue jusqu'ici.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Méthode et appareil propres au traitement des fibres filées, au moyen de liquides pour la teinture, le blanchiment et autres opérations similaires** [*W. Reid*] (B. F. 339722, 2 janv.-7 juin 1904).

Il est impossible de résumer ce brevet qui comprend six pages de texte et 25 figures.

Perfectionnements aux appareils employés pour la teinture et le blanchiment du coton en bobine [*Sté Schwob frères et A. Wioland*] (B. F. 339946, 27 janv.-22 juin 1904).

Dans la figure 1, *a* est une cuve de forme quelconque, prismatique ou cylindrique, supportée par des colonnes *b*. Cette cuve est étanche, porte à sa base un double fond *c* et est fermée par un couvercle facilement démontable *d*.

Les bobines *e* sont rangées côté à côte sur des plaques perforées *f* séparées par des fers. Entre les bobines sont intercalés, comme on l'a vu plus haut, des diaphragmes *g*, en matière non perméable, qui affectent la forme des vides présentés par les bobines. Si celles-ci sont cylindriques, les diaphragmes affecteront l'une des formes représentées figure 3 ou 4.

L'intérieur de la cuve est mis en relation par un tube *h* avec une pompe pneumatique *i*.

L'arrivée du liquide tinctorial ou décolorant se fait par un tuyau *j* et est commandée par le robinet d'arrêt *k*.

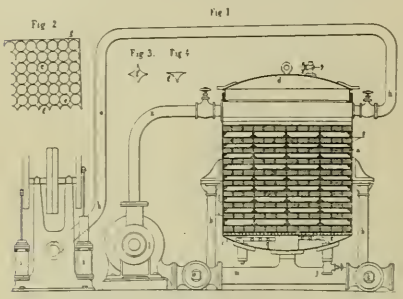
Enfin l'intérieur de la cuve est relié à l'aspiration et au refoulement d'une pompe centrifuge *l* respectivement au moyen des tuyaux *m* et *n*. Sur le tuyau *m* est interposé un robinet *o*.

Sur le haut de la cuve, est disposé un robinet *p* permettant de faire rentrer de l'air dans l'intérieur de l'appareil.

Un serpentin *q*, disposé dans le doublement, sert, si besoin est, à chauffer le liquide.

L'appareil fonctionne ainsi :

Le vide ayant été fait dans la cuve au moyen de la pompe pneumatique, le liquide envahit l'appareil.



Appareil pour la teinture du coton en bobines.

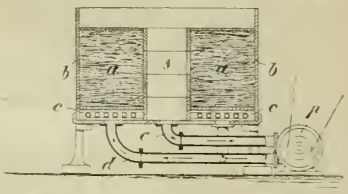
On ferme alors le robinet *k* et on ouvre le robinet *o*. En actionnant la pompe *l*, on fait parcourir plusieurs fois, au liquide, la cuve dans toute sa hauteur.

Or l'application des diaphragmes a pour effet de présenter aux liquides, d'une part des surfaces imperméables constituées par les diaphragmes et, d'autre part, une masse homogène formée de la matière textile en bobines. La pénétration du liquide dans ces dernières sera donc forcément assurée et égale sur toute l'étendue des couches.

Appareil de teinture et de blanchissage [*E. Scharmann*] (B. F. 340792, 26 fév.-20 juillet 1904).

Le récipient *b*, dont le profil peut varier à volonté, sert à recevoir directement la matière à traiter, que l'on place dans l'espace *a* entre ses parois et une cuve *s* disposée au centre du récipient.

La forme de cette cuve centrale *s* est telle qu'elle peut recevoir un homme, et elle se compose d'un



Appareil de teinture et de blanchissage.

certain nombre de pièces simplement superposées, qu'on peut enlever et remettre en place avec facilité. Une grille ou un fond perforé, placés dans l'espace *a*, entre le récipient *b* et la cuve *s*, créent en dessous de l'espace *a* un compartiment *b* qui renferme un serpentin ou un autre système de chauffage, pouvant servir à faire bouillir le liquide. La cuve *s* et le compartiment *c* sont en communication avec la conduite aspirante *o* et avec la conduite refoulante *d* d'une pompe *p*.

Pour charger l'espace *a* du récipient *b*, on met d'abord la pièce inférieure de la cuve *s* en place et ensuite on pose successivement les pièces suivantes au fur et à mesure que l'appareil se remplit, de sorte que l'ouvrier placé dans la cuve centrale *s* peut effectuer le chargement de l'appareil avec la plus grande commodité.

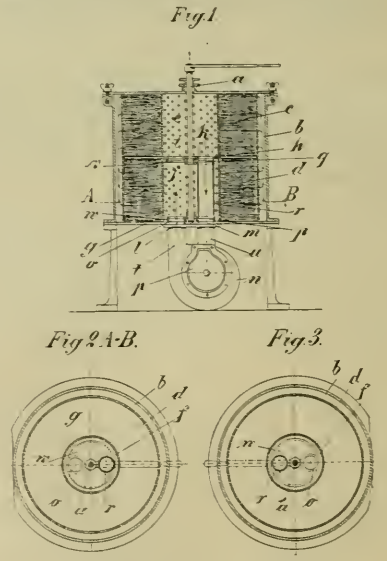
Pour vider l'appareil, on procède dans le sens opposé, en enlevant graduellement les pièces qui forment la cuve *s*.

Lorsque la partie *a* de l'appareil est remplie de matières, la pompe presse le liquide dans le compartiment *c*. Ce liquide, étant chauffé dans le compartiment *e*, monte à travers la matière, se déverse en haut dans la cuve centrale *s*, d'où il est aspiré par la pompe, pour être chauffé de nouveau et pour traverser de nouveau la matière. La pompe ou les conduites peuvent être réglées de manière qu'au besoin la circulation du liquide pourra se faire dans le sens opposé.

Appareil servant à la teinture et au blanchissage de matières textiles [*Scharmann*] (B. F. 340736, 26 fév.-19 juill. 1904).

Le récipient *b* renferme des compartiments *c* et *d*, qui entourent des compartiments *e f*.

Les parois extérieures des compartiments c et *d*



Appareil de teinture et de blanchiment.

Fig. 1, coupe longitudinale ; fig. 2 et 3, coupes horizontales.

ainsi que les parois qui séparent ces compartiments, des compartiments *e* et *f* du centre, sont perforées en tamis. Le fond *h*, qui sépare le compartiment *f*, du compartiment *e*, possède des ouvertures *i* et *k*, et le fond *y* de l'appareil possède des ouvertures *l* et *m*. En dessous du récipient *b*, se trouve une pompe aspirante et foulante *p* de construction quel-

conque. Cette pompe p est logée dans une boîte n qui communique avec les compartiments respectifs f et e par le canal de refoulement t et par le canal d'aspiration u; dans la disposition représentée au dessin, la pompe p refoule le liquide par l'ouverture l et l'aspire par l'ouverture m.

Les compartiments e et f contiennent les disques v et w tournant avec l'arbre a. Le disque v joint le fond h, et le disque w joint le fond g. Le disque w possède des ouvertures o et p, et le disque v possède une ouverture q.

Les ouvertures p et q sont mises en communication entre elles par un tuyau r, qui établit une communication entre la boîte n de la pompe et le compartiment e; selon qu'on tourne les disques sur un côté ou sur l'autre, le compartiment e peut aussi être mis en communication avec la pompe, soit par le canal d'aspiration u, soit par le canal de refoulement t.

Dans la position représentée par les figures 1 et 2, le liquide suivant le chemin indiqué par des flèches, entre par l'ouverture o dans le compartiment f, passe de celui-ci par la paroi perforée dans le compartiment d, traverse les parois extérieures de celui-ci, pour passer dans le compartiment c, et arriver dans le compartiment e pour retourner à la pompe par le tuyau r.

Si, au contraire, les disques v et w sont tournés dans la position opposée (fig. 3), le liquide n'entre pas dans le compartiment f, car le tuyau r le conduit dans le compartiment e; il circule alors dans le sens opposé et revient à la pompe par l'ouverture o du disque w et par le canal d'aspiration u.

Machine à teindre mécaniquement les textiles en écheveaux [*C. E. Dittmar*]. (Add. 2792 du 11 janv.-15 juin 1904 au B. F. 315658).

Cette addition a trait aux porteurs d'écheveaux, que l'on fait en baguettes de riz ou de bambou.

Composé solide pour la teinture aux couleurs d'aniline [*C. Rowland*] (B. F. 339869, 25 janv. 21 juin 1904).

On prépare ce composé en mélangeant du savon à une couleur d'aniline.

IMPRESSION. — **Machine à imprimer** [*Marinier, Navoit et Jeanson*] (B. F. 339470, 9 janv.-10 juin 1904).

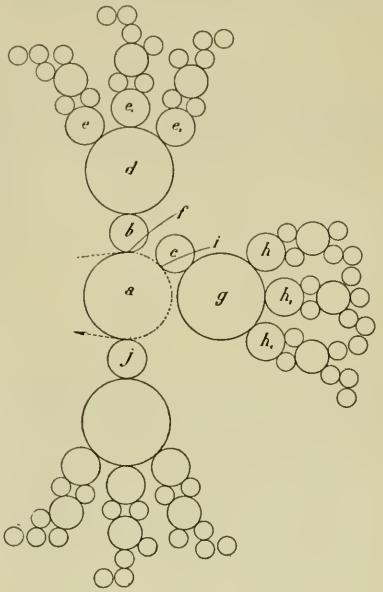
La machine comporte un cylindre de contre-partie unie a, un cylindre gravé b en métal ou en toute autre matière convenable, et un ou plusieurs cylindres découpés c en matière quelconque (caoutchouc, bois, métal, etc.), qui servent à appliquer successivement sur la matière à imprimer passant sur le cylindre de contre-partie a un certain nombre de couleurs.

L'ouvrier engage la matière à imprimer entre le cylindre gravé b et la contre-partie a.

Le cylindre b reçoit par un cylindre transporteur supérieur d à surface unie un certain nombre de couleurs juxtaposées ou même superposées, provenant de rouleaux découpés e, e^1, e^2... recevant eux-mêmes leur couleur par un moyen d'encrage quelconque.

Entre les deux cylindres a et b, au point f, la matière reçoit une première impression. Elle passe ensuite entre la contre-partie a et le rouleau découpé c, dont le diamètre est égal à celui du cylindre b, ou est un multiple de ce dernier. Ce rouleau est encré de la même manière que le cylindre gravé b au moyen d'un cylindre transporteur g à surface unie ou découpée recevant son encrage de rouleaux découpés h, h^1, h^2....

La matière reçoit au contact i l'impression des



Sécheur d'une machine à imprimer.

couleurs du cylindre c qui se juxtaposent ou se superposent à celles données par le cylindre b.

Si, par exemple, le cylindre b apporte trois couleurs, et le cylindre c trois couleurs également, on obtiendra, par superposition, neuf couleurs sur la matière à imprimer, et même davantage.

Machine à décorer les tissus, papiers, etc. par gaufrage ou impression [*L. Guetton-Dangon*] (B. F. 338758, 17 avr. 1903-4 juill. 1904).

Le manchon central A est creux et peut être chauffé intérieurement par tout moyen approprié. Il porte, sur une longueur correspondant à la largeur du tissu à décorer, une série de bagues gravées B qu'une clavette maintient en place en les empêchant de tourner, et qui peuvent être soit montées les unes à côté des autres, soit séparées par des bagues plus petites C, si l'on désire ménager des bandes unies sur le tissu. Bien entendu, la largeur de ces différentes bagues pourra varier à volonté.

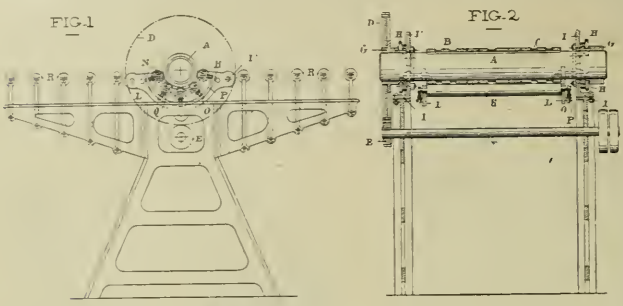
La rotation du manchon A lui est communiquée au moyen d'une roue dentée D engrenant avec un pignon E calé sur l'arbre moteur F. A cet effet, le manchon A porte à chaque extrémité une frette G dont l'une est fixée solidement à l'engrenage D, tandis que l'autre sert seulement au support du manchon.

Ces frettes portent chacune une gorge dans laquelle s'engagent de petits galets H qui servent à maintenir et guider le manchon A.

Les galets inférieurs sont portés par un support I fixé par un bâti de la machine, tandis que les galets supérieurs sont montés sur un chapeau I' (voir fig. 2

et 3' pouvant se relever facilement, ce qui permet d'enlever promptement le cylindre pour refaire et composer une nouvelle disposition de dessins.

La pression du tissu contre le cylindre est obtenue au moyen de cylindres compresseurs K garnis de feutre ou de caoutchouc, portés par un support L articulé en L' et qu'un contrepoids réglable M permet de faire appuyer avec plus ou moins de force contre les bagues du manchon.



Machine à décorer les tissus.

L'axe de chacun des cylindres K peut se déplacer dans une fente radiale N, et chacun de ces axes est poussé par une fourchette O, dont la tige est logée dans une saillie semi-circulaire P venue de fonderie avec le support L. De petits ressorts à boudin Q tendent à presser constamment les cylindres K contre le cylindre principal.

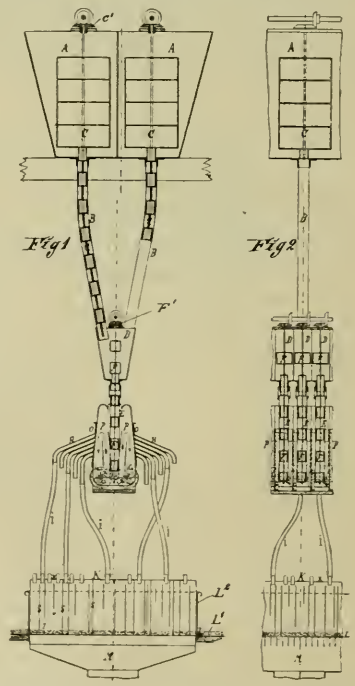
Avant d'arriver à la machine, le tissu est guidé par une série de cylindres R dont l'inclinaison peut varier à volonté, dans le but d'obtenir un passage bien régulier du tissu, ainsi qu'une tension parfaite, avant de recevoir l'action du cylindre imprimeur ou gaufreur.

Pour entrer le tissu dans la machine, on désarme le support L, qui en oscillant autour de son axe L' laisse un espace suffisant pour entrer le tissu; puis on remonte le support et l'on règle la pression par le contrepoids M.

Appareil pour la fabrication des tapis, papiers peints et autres articles semblables en couleurs à incrustation (*A.-F. Lundeberg*) (B. F. 340356, 10 févr.-5 juill. 1904).

A désigne les grands réservoirs ou compartiments, dans lesquels les couleurs en poudre ou la matière colorée et pulvérisée est introduite. De chacun de ces réservoirs A part dans le fond un tube flexible ou rigible B qui débouche dans un réservoir inférieur plus petit D. Dans le réservoir A et le tube flexible ou rigide B se trouve un agitateur C, en acier ou autre, ayant une forme recourbée convenablement. La partie de l'agitateur C qui se trouve dans le tube B est flexible afin de permettre au tube d'avoir une forme plus ou moins recourbée. L'agitateur tourne sous l'effet d'une commande conique C' ou d'un dispositif convenable quelconque.

Les tubes E descendent des réservoirs D dans un appareil de lancement consistant en un récipient P près du fond duquel se trouvent des ailes en hélice R fixées sur un arbre transversal et une roue de lancement ou des ailes G. Dans les tubes E se trouvent des agitateurs F semblables à C et mus par une commande convenable F'. Le tube E descend jusqu'au fond du réservoir P et est gradué et disposé de façon à pouvoir s'allonger ou se raccourcir en haut ou en bas suivant la distance que l'on veut maintenir entre son extrémité inférieure et le fond du compartiment, et, de chaque côté de son orifice, est disposé un arbre le traversant de part en part avec des ailes hélicoïdales R et un roue de lancement G pour chaque compartiment P. Des côtés du compartiment P partent plusieurs tubes H se prolongeant en des tuyaux flexibles I passés sur des tubes courts ou quelque chose de semblable, qui partent des diverses cellules dans le patron K, lequel est disposé sur le tissu L qui sert d'appui pour la couche que l'on veut y déposer pour former le tapis. Le tissu L repose sur la boîte d'aspiration M qui se trouve juste au-dessous du patron N et communique avec un aspirateur qui n'est pas figuré sur le dessin.



Appareil pour l'application des couleurs à incrustation.
Fig. 1, élévation-coupe; fig. 2, coupe transversale.

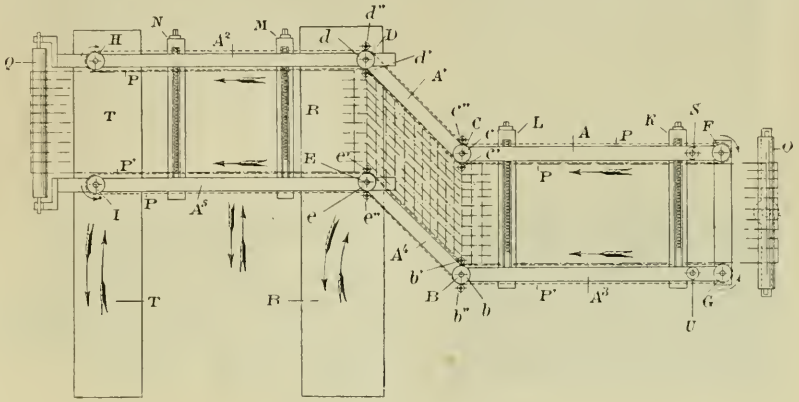
Sous l'effet de l'aspiration de la boîte M, un courant d'air passe de haut en bas par les tubes B et E, le

compartiment P, les tubes H, les tuyaux flexibles I, le patron K et le tissu L, lequel courant, formé éventuellement par un autre gaz que l'air, entraîne la poudre de couleur agitée, sur le tissu L sur lequel elle se dépose et forme une couche plus ou moins épaisse L'. Les agitateurs C et F servent à maintenir la poudre de couleur en mouvement et à l'état meuble de façon qu'elle ne se tasse pas, ce qui arrive facilement lorsqu'elle reste immobile.

APPRÊTS. — **Machine à dérompre et dérailler les tissus** [*Société F. Bertrand et Cie*] (B. F. 338821, 26 mai 1903-4 août 1904).

Cette machine se compose essentiellement d'un bâti dont les différentes parties constitutives A, A', A^2, A^3, A^4, A^5 sont symétriquement parallèles et articulées sur des axes verticaux en B, C, D, E. Sur les axes formant ces articulations sont montées quatre poulies *b*, *c*, *d*, *e*; puis, de chaque côté de ces poulies et dans le même plan, sont montées, à l'écartement donné par l'épaisseur de la chaîne, d'autres poulies *b'b''*, *c'c''*, *d'd''*, *e'e''* ayant pour but de servir de guides dans les déplacements des deux chaînes latérales. Celles-ci sont actionnées simultanément par les poulies d'extrémités F, G, H, I, mises en mouvement par tout dispositif approprié. Les chaînes se déplacent donc longitudinalement avec une vitesse uniforme; toutefois, par un des nombreux dispositifs connus en mécanique, il est possible d'accélérer ou de ralentir momentanément la vitesse d'une des chaînes par rapport à l'autre, dans le but de remettre à fil droit un tissu qui se trouverait mal pincé au début.

Pour permettre la mise en large de la machine



Machine à dérompre et à dérailler.

suivant les tissus à traiter, les cadres latéraux AA^2 A^3A^4, sont reliés par des patins K, L, M, N munis d'une vis s'engageant dans un écrou fixé à la partie inférieure des cadres AA^2; il est donc possible de rapprocher ou d'éloigner ces cadres de ceux leur faisant face, suivant la largeur du tissu à dérompre ou à dérailler.

Afin de faciliter le pinçage du tissu à l'entrée de la machine, les poulies F et G situées à l'entrée peuvent se rapprocher ou s'éloigner simultanément par rapport à l'axe. A cet effet, la partie antérieure du cadre AA^3 peut osciller autour des points S, U, de manière à permettre le rapprochement l'une de l'autre des poulies F et G. Une fois pincé, le tissu se maintient en largeur constante sur tout le parcours de la machine, sans aucune crainte de déchirure, même pour les tissus les plus légers.

Le déraillage et le dérompage proprement dits sont obtenus par un déplacement des cadres $A'A^2A^4A^5$ tout en restant toujours parallèles deux à deux. A cet effet, lesdits cadres sont pourvus de supports munis de galets ou de billes qui roulent sur les plateaux ou marbres B, T; le mouvement de translation des cadres leur est communiqué soit par une bielle, soit par un des nombreux mouvements rectilignes alternatifs connus en mécanique.

On conçoit donc que si l'on engage le tissu se déroulant du rouleau O entre les pinces qui se referment alors, il est entraîné droit jusqu'aux points d'oscillation B, C du bâti, puis suivant le mouvement de la partie mobile de la machine, il se trouve biaisé progressivement dans un sens, redressé ensuite au moment où les cadres CD et BE arrivent à être parallèles à l'axe de la machine, et finalement biaisé à nouveau mais en sens contraire, et ainsi de suite jusqu'au moment où il arrive aux points DE où a lieu le redressement définitif.

C'est de la succession de ces biaisements progressifs en sens inverse provoqués par le déplacement des cadres portant les chaînes, à gauche et à droite de l'axe de la machine et à une vitesse variable et réglable par rapport à l'avancement longitudinal du tissu, que résulte le déraillage ou le dérompage, suivant que l'opération est faite, alors que le tissu est encore humide, ou une fois qu'il est sec.

Machine à dérailler et dérompre les tissus [*Société F. Bertrand et Cie*] (B. F. 338822, 26 mai 1903-4 août 1904).

Cette machine se compose essentiellement d'un bâti AA' formant, dans la partie que doit parcourir le tissu, une série de demi-hexagone BB', dont le nombre variera suivant la nature des matières à traiter. Le dessin annexé représente ces demi-hexagones disposés sur le même côté de la machine, mais il est évident qu'ils peuvent être disposés des deux côtés ou alternativement à droite et à gauche.

Le bâti AA′ est pourvu, sur toute sa longueur, de coulisses destinées à guider les chaînes sans fin CC′ pourvues de pinces conduisant le tissu D, lequel se déroule du cylindre F pour s'enrouler finalement sur le cylindre E.

Les chaînes sont elles-mêmes guidées, dans leurs déplacements obliques, par une série de galets GG′ et leur tension plus ou moins grande est réglée par les poulies HH′, qu'un tendeur approprié permet d'avancer ou de reculer suivant les besoins.

La mise en large du tissu est obtenue en rapprochant ou éloignant les bâtis A et A′. A cet effet, ces deux parties sont réunies par des vis I actionnées à l'unisson au moyen de roues d'angle J, K, ces dernières étant montées sur un même axe L actionné à la main au moyen d'une poignée M, ou mécaniquement par une transmission quelconque.

Pour faciliter le cadrage à l'entrée de la machine, les poulies HH′ peuvent se rapprocher de l'axe de la machine, en pivotant autour d'une articulation OO′

FIG. 1

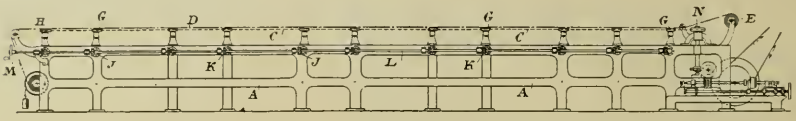
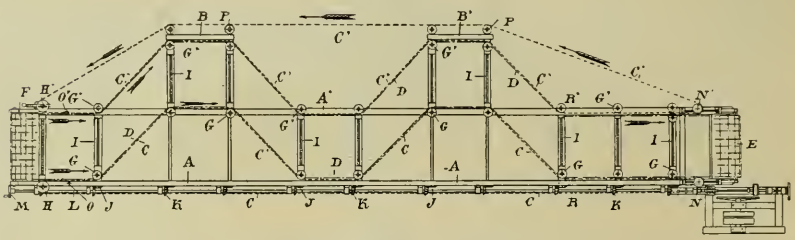


FIG. 2



Machine à dérailler et à dérompre.
Fig. 1, élévation ; fig. 2, plan.

ménagée sur les bâtis AA′. De plus, la marche des poulies d'entraînement peut être retardée ou accélérée, l'une par rapport à l'autre, dans le but de permettre la mise en droit fil à l'entrée de la machine ; en marche normale, elles sont animées d'un mouvement régulier uniforme.

A l'arrière de la machine, les deux chaînes passent sur des poulies NN′ à des axes verticaux, destinées à assurer leur guidage et leur communiquer une marche continue à une vitesse constante. Puis les chaînes passent sur une série de renvois P, qui assurent leur retour sur un même plan à la tête de la machine.

Ceci expliqué, on comprend que, si l'on engage le tissu entre H et H′, il sera maintenu solidement par les pinces et entraîné suivant un parcours en ligne droite, puis oblique, redressé, et ainsi de suite pendant un certain nombre de fois et dans des sens différents ; c'est cette série de biaisements successifs qui produit le déraillage.

A partir des points RR′ jusqu'à la sortie de la machine, le tissu est séché par les moyens connus. Si, après avoir parcouru le nécessaire à la sèche, on lui fait subir une nouvelle série de biaisements et de redressements successifs, analogues à ceux qui viennent d'être décrits, il subit alors l'opération du dérompage, sans avoir à quitter la machine.

Ainsi qu'on le voit figure 2, le tissu est toujours d'une largeur constante ; il n'y a donc pas à craindre de déchirures, même avec les articles les plus légers.

BIBLIOGRAPHIE

DE LA LÉGISLATION FRANÇAISE SUR LES BREVETS D'INVENTION, par MM. CH. THIRION et J. BONNET, ingénieurs, conseils en matière de propriété industrielle. 1 vol. de 218 p. : 165 × 255. Belin et Cie, 56, rue des Francs-Bourgeois, Paris, 1904.

Dans la première partie, les auteurs, après des considérations générales, chapitre I, traitent du droit de l'invention (II) ; des inventions brevetables (III) ; de la demande de la délivrance et de la publicité des brevets (IV) ; des particularités relatives aux perfectionnements (V) ; de la propriété des brevets (VI) ; du brevet en droit international (VII) ; régime d'exception à l'occasion des expositions (VIII) ; nullités et déchéances (IX).

Le livre deuxième traite de la contrefaçon.

La compétence des auteurs fait de leur ouvrage un guide sûr et pratique qui rendra service à tous ceux ayant à prendre un brevet.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

Supplément à la

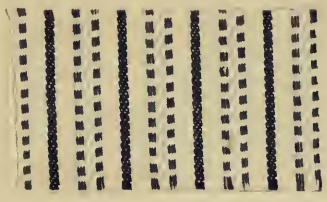
Revue Générale des Matières Colorantes.

Indones Immédiats

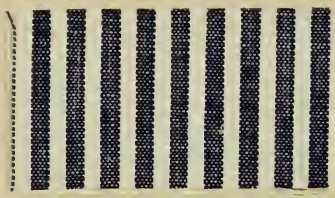
brev. s. g. d. g.

employés en remplacement de l'Indigo.

1



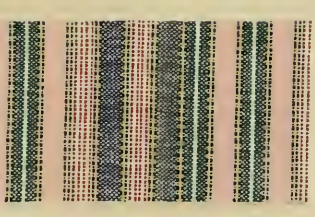
2



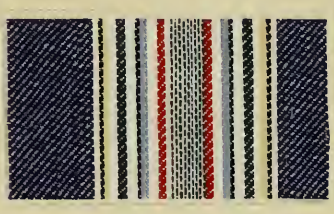
3

4

5



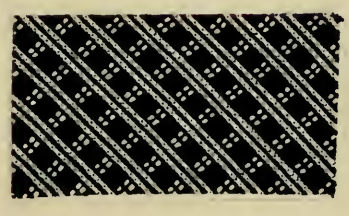
6



Bleu Immédiat CR, brev. s. g. d. g.

7

8



MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, LYON.

Indones Immédiats

brev. s. g. d. g.

employés en remplacement de l'Indigo.

Par suite de son prix très bas, de sa solidité exceptionnelle au lavage, à la lumière et au frottement, joints à un mode d'emploi fort simple, ce produit s'est répandu avec succès dans la teinture des

fils de trame et de chaîne
tissus de toile et de coton
cannettes, bobines croisées et coton en bourre, teints en appareils.

Les marques les plus importantes sont:

Indone Immédiat R conc., brev. s. g. d. g.; pour nuances indigo moyennes et foncées, dans toutes les variations.

Indone Immédiat RR conc., brev. s. g. d. g.; plus rouge et plus vif que le R conc.

Indone Immédiat BF conc., brev. s. g. d. g.;
Indone Immédiat BBF conc., brev. s. g. d. g.;
Indone Immédiat 3B conc., brev. s. g. d. g.;
} plus verdâtres et plus vifs que le R conc.; employés pour nuances indigo claires et moyennes.

Indone Immédiat RB conc., brev. s. g. d. g.; un peu plus terne que le R conc.

Les Indones Immédiats peuvent être nuancés à volonté entre eux et avec les Bleus Immédiats directs B et JB.

Le Bleu Immédiat CR, brev. s. g. d. g.; donne des nuances bleu indigo foncées, de solidité remarquable et qui reviennent bon marché. Les teintes doivent être développées par un court vaporisage; pour le coton en bourre, il suffit de laisser reposer pendant quelques heures, sans rinçage préalable.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 94. — Tome VIII — 1er octobre 1904

NOUVEAU SYSTÈME DE BLANCHIMENT CONTINU ET AU LARGE (1)

Par M. MUNTADAS Y ROVIRA.

Dans le numéro d'août de la *Revue générale des Matières colorantes*, M. Rigamonti a publié un article pour réfuter plusieurs affirmations contenues dans l'article publié par moi, sur mon procédé, dans le numéro de juin de cette *Revue*.

D'après M. Rigamonti, je ne me serais pas basé sur une étude approfondie de la question pour construire ma machine, mais seulement sur plusieurs idées fausses.

M. Rigamonti ajoute : « Nous sommes en mesure d'avertir M. Manuel Muntadas y Rovira de l'erreur dans laquelle il est tombé, erreur que nous avouons avoir commise aussi avant la construction de notre première machine. » C'est une répétition intéressante du cas de Mathesius, lequel, avant la construction de sa première machine, avait aussi renoncé à l'enroulage en pli doublé, le considérant comme mauvais. Je vais répondre aux critiques de mon contradicteur.

1° Le premier, je crois avoir annoncé la nécessité d'avoir une pression de 1 atmosphère à 1 atmosphère et demie, ce qui correspond à ne pas dépasser la température de 120°. Si, dans l'article du 1er septembre 1903, nous avons affirmé autre chose, nous prions M. Rigamonti de nous le montrer. Dans cet article, si on parle de 2 atmosphères, et même plus, c'est seulement pour indiquer qu'au moyen de nos chambres, en les disposant en tension ou série, on peut arriver à obtenir n'importe quelle pression. Nous avons dit à ce sujet : « En augmentant le nombre des chambres on atteindrait toujours une pression plus forte (s'il était nécessaire). » Nous avons fait remarquer précisement, dans cet article, qu'il n'était pas nécessaire de dépasser la température de 120° (c'est-à-dire la température correspondante à l'atmosphère); nous n'avons jamais parlé de température supérieure.

Si l'affirmation de M. Rigamonti en ce qui concerne une haute pression préconisée par moi n'est pas exacte, celle disant qu'au sujet de cette pression j'ai ensuite rétrogradé dans mes publications suivantes ne l'est pas plus.

En effet, trois mois après la publication de l'article du 1er septembre, j'ai publié, pendant mon séjour dans les États-Unis, dans le *Textile World Record* du 1er janvier 1904, le premier plan de ma machine (type à revolver), qui présente exactement le même nombre de fermetures hydrauliques de la même hauteur que le dernier plan de ma machine à enroulage par contact publié dans le numéro du 1er juin 1904, dans la *Revue générale des Matières colorantes*. Et il n'y a pas eu d'autre publication à ce sujet.

On voit donc combien ces affirmations manquent de fondement.

Nous avons affirmé, et affirmons encore avec insistance, la nécessité d'atteindre la température de 120° C. pour obtenir la solution complète du problème recherché. Si le blanchiment au large doit remplacer complètement le blanchiment en boyaux tel qu'on le fait aujourd'hui, il faut qu'il donne, avec un seul traitement à la soude, le résultat obtenu jusqu'ici en lessivant à la chaux et à la soude, et, pour cela, il est nécessaire d'avoir la pression de l'atmosphère, et même un peu plus, et un séjour de deux heures dans l'intérieur de la machine.

Pour la pression, il faut se rappeler que pression veut dire température, et pour obtenir (dans la fabrication des savons) la parfaite saponification de tous les corps gras sans exception, il faut arriver à l'ébullition, mais l'ébullition d'un mélange d'huile et de lessive à 18 ou 20° B. ne correspond plus à 100°, température d'ébullition de l'eau, mais à une température correspondant à peu près à l'atmosphère de pression pour la vapeur d'eau (c'est-à-dire de 118 à 120° C.). Au-dessous de cette température, c'est-à-dire sans ébullition, on n'arrive pas à une saponification parfaite, même par un contact prolongé de plusieurs jours et avec un brassage énergique. Il y a identité entre ces réactions et celles du lessivage des tissus.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, n° de septembre ; 1904, n° de juin, p. 161 ; n° d'août, p. 227 et 230.

L'augmentation de la température jusqu'à une certaine limite (saponification sous pression) favorise encore la perfection du travail et l'économie du temps; mais, « d'autre part, il ne faut pas trop attendre de l'effet d'une très haute pression, parce que, même dans les appareils autoclaves, on arrive à une limite qu'il n'est pas utile de dépasser, l'augmentation de température n'étant pas proportionnelle à l'augmentation de pression ».

Au delà de 2 k., et même au-delà de 1 k. 1/2, l'effet calorique de toute augmentation de pression est presque insignifiant (pages 6 et suivantes de la brochure explicative de mon appareil récemment publiée). Je crois avoir démontré que mes idées sont très précises en ce qui concerne l'action de la pression.

Il est à noter que, pour obtenir un résultat approximatif seulement, on peut se passer de l'effet de cette pression et même d'un séjour prolongé dans l'intérieur de la machine; mais jamais ces résultats approximatifs ne pourront être considérés comme la solution demandée du problème, et jamais des appareils semblables n'entreront pleinement dans le domaine de la pratique. Étant données les dimensions de l'appareil de M. Rigamonti, on comprend que celui-ci renonce à l'effet de la pression, car cela l'amènerait à une construction très coûteuse, chose qui n'a pas lieu pour le mien.

A mon avis, un seul appareil est rentré dans le domaine de la pratique, au point de vue de la qualité du travail, c'est l'appareil de Jackson, dont il existe des installations déjà très nombreuses, et quelques-unes même en Italie; mais les caractéristiques de cet appareil sont : pression supérieure à 1 atmosphère et 2 heures de séjour dans l'intérieur de la machine.

Le blanchiment obtenu dans les autres appareils, malgré les affirmations des inventeurs, ne semble pas être parfait; il lui manque toujours *quelque chose*, qui est précisément ce qui ne devait pas lui manquer si le blanchiment au large, en plus de la rapidité et de l'économie, doit donner une plus grande perfection dans le travail.

En ce qui concerne ce que M. Rigamonti appelle mon second préjugé, M. Rigamonti et aussi M. Tagliani répondront pour moi.

Dans l'article du 1er août (*Revue générale des Matières colorantes*), M. Rigamonti dit, dans les lignes 31, 32, 33 et suivantes : « Sa proposition « (c'est-à-dire la mienne) aurait donc une valeur « réelle seulement s'il était nécessaire de dé- « charger de la lessive pendant la cuisson; mais « cela n'est pas, et nous avons atteint la con- « sommation minime de soude et le maximum « de l'efficacité sans verser de la machine la « plus petite goutte de lessive, etc...). »

Ce point de l'efficacité du travail de la lessive a été toujours obscur dans l'appareil de Rigamonti et Tagliani et a fait l'objet de plusieurs explications par les inventeurs. Dans la page 11 de la brochure explicative publiée en septembre 1903 par M. Fernand Dehaître, qui était alors le concessionnaire de l'appareil Rigamonti et Tagliani, lignes 22 et suivantes, on peut lire que, « respectant l'appareil Welter, les inventeurs « revendiquent une pression de fonctionnement « plus grande, et surtout le caractère d'être à « circulation de lessive, ce qui, évidemment, con- « court à accroître l'efficacité du traitement, « parce que les matières étrangères qui imprè- « gnent les fibres du coton, au lieu de rester dans « le tissu pendant tout le temps de la cuisson, « sont peu à peu et progressivement extirpées « par la lessive qui circule. »

Quand M. Léon Lefèvre, en date du 1er septembre 1902, a exprimé ses doutes sur l'efficacité de la circulation d'une lessive qui n'est pas changée, M. Rigamonti lui a répondu de cette façon, comme on peut voir dans la page 15 de sa brochure explicative ci-dessus mentionnée : « Nous avons parlé de la possibilité de faire « fonctionner notre appareil comme celui de « M. Welter, sans lessive, seulement pour faire « relater que la circulation du liquide n'est pas « strictement nécessaire au fonctionnement de « notre appareil. Mais à cette circulation nous « donnons beaucoup d'importance, surtout après « que différents essais comparatifs nous ont « démontré la grande influence qu'elle a sur le « résultat final de l'opération. »

Et plus bas : « Nous ajoutons encore que, « dans notre appareil, la lessive est *renouvelée* « *continuellement* par une petite pompe à « piston... »

..... « La lessive épuisée est, d'aulre part, dé- « chargée par le trop-plein, de manière que dans « la machine la quantité, le niveau et la densité « ne varient point. »

Attendons maintenant que MM. Rigamonti et Tagliani nous expliquent la concordance entre cette lessive qu'on décharge et qu'on ne décharge pas, qui extirpe les impuretés en les éliminant de la fibre, et cette fibre qui emporte toutes ces impuretés, qui peuvent être parfaitement solubles et ne se mélangent pas avec la lessive qui circule.

Nous prions aussi M. Rigamonti de nous indiquer le calcul qu'il nous annonce pour démontrer que l'économie maximum ne correspond pas au lessivage méthodique (lignes 51 et suivantes, page 226).

Nous le prions aussi qu'il explique ce qu'il entend par vaporisage et lessivage dans le blanchiment moderne au large.

On voit donc que, sur ce point, sur lequel porterait mon second préjugé, M. Rigamonti et aussi M. Tagliani sont tombés dès le commencement dans des contradictions si nombreuses et si considérables qu'avant de les réfuter nous préférons attendre une nouvelle réponse des intéressés.

En réponse à la seconde partie de son article relative aux dimensions pratiques de mon appareil, je ferai remarquer que chacune de mes chambres de lessivage, à égalité de dimensions, a une capacité trois fois plus grande que celles de l'appareil Rigamonti; que les espaces intermédiaires entre les fermetures hydrauliques ne sont pas forcément perdus, car ils sont faits pour permettre la visite de l'appareil dans tous les endroits, ce qui, au début, n'aura pas un grand intérêt, mais aura son importance après un fonctionnement de plusieurs années.

La continuité du traitement du tissu dans mon appareil est absolue, et les positions de chaque partie du tissu sur les rouleaux qui s'enroulent et se déroulent sont parfaitement homogènes, c'est-à-dire que toute partie qui a été placée dans la partie extérieure d'un rouleau se place ensuite dans la partie intérieure du suivant.

Le renouvellement de la lessive, qui est en contact avec le tissu dans notre machine à triple effet, est trois fois plus efficace que dans l'appareil Rigamonti et Tagliani et moitié plus que dans l'appareil de Jackson. Mais, pour que les lecteurs puissent bien comprendre ces mouvements du tissu, je pense, dans un article prochain, exposer avec détail mon enroulage continu.

Quant à la distraction que, selon M. Rigamonti, j'aurais eue, je crois que c'est lui qui fait une confusion entre l'idée que la disposition du tissu enroulé est celle qui occupe le moins de place, et ce que j'ai dit, à savoir que le volume total de la machine, dans laquelle plusieurs espaces ne sont pas destinés à l'enroulage du tissu, sert à obtenir des effets que l'appareil de Rigamonti ne permet pas d'obtenir et auxquels, malgré ses critiques, je ne veux pas renoncer.

Quant à notre machine, elle est beaucoup plus simple que se l'imagine M. Rigamonti; ce ne sont pas seize, mais huit fermetures hydrauliques qu'il faut régler; donc les chambres équidistantes des extrêmes sont soumises aux mêmes pressions et sont en communication au moyen des tuyaux *ad hoc* en ce qui concerne la pression de la vapeur. Comme les fermetures hydrauliques de gauche sont remplies de lessive à une densité variant entre un 2 % ou un 3 % de plus que celle de l'eau de droite, ces fermetures hydrauliques de gauche seront toujours 4 ou 5 cm. moins hautes que celles de droite, et il faut en conséquence régler ces huit fermetures de droite pour obtenir le réglage complet de toute la machine.

Or, pour le réglage de ces fermetures (huit dans le cas le plus compliqué), nous avons réussi à construire un dispositif qui nous accuse des oscillations insignifiantes dans la partie supérieure de chaque fermeture, dispositif très simple, qui permet d'être appliqué à n'importe quel nombre de fermetures, et non à une seule fermeture, comme le dispositif de MM. Rigamonti et Tagliani, selon sa déclaration.

Les objections de M. Rigamonti ne sont pas nouvelles pour moi. Avant la construction de mon premier appareil, j'ai fait un voyage de six mois en France, Alsace, Angleterre et Amérique du Nord, au cours duquel j'ai discuté volontiers avec les techniciens les plus distingués qui m'ont fait les mêmes observations que M. Rigamonti, et mes réponses ont donné toujours satisfaction à tous.

Tous les nouveaux mécanismes de ma machine ont déjà été essayés et ont bien réussi, et, pour l'histoire du blanchiment, nous ferons remarquer l'absolue identité entre le travail de la lessive et le mouvement du tissu dans ma machine et dans celle de Jackson. En un mot, on peut dire que ma machine est *celle de Jackson continue*, et c'est ce que je démontrerai dans l'article où j'expliquerai mon enroulage continu. Ayant réussi les mécanismes au moyen desquels on obtient la continuité du mouvement, et étant donné l'excellent résultat au point de vue de la qualité de la machine de Jackson, le résultat de ma machine n'est pas douteux.

M. Jackson ne s'est pas écarté de ces deux caractéristiques : pression dépassant une atmosphère et deux heures de séjour dans l'intérieur de la machine; j'ai suivi de près ces données.

Tous mes calculs comparatifs avec l'appareil de MM. Rigamonti et Tagliani ont été faits sur la base de 2 ou 2 heures et demie de séjour dans l'intérieur de l'appareil pour obtenir un blanchiment parfait.

M. Rigamonti dit, pages 8 et 9 de sa dernière brochure explicative (septembre 1903) : « Les « premiers appareils..... ont une capacité de « 2000 à 3000 mètres. Pour la plus grande partie « des tissus qui sont traités dans cet appareil, il « suffit d'un séjour de 1 heure à 1 heure et « demie, auquel corresponde une production de « 20000 à 50000 mètres en dix heures. Pour les « autres articles pour lesquels un blanchiment « parfait est exigé, la durée de la cuisson est « portée à deux heures et même à deux heures « et demie. La production dans ce cas diminue « proportionnellement. »

La capacité de l'appareil est de 2000 mètres pour tissus lourds (10 ou 12 k. dans 100 mètres) et une largeur de table de 1 mètre, ce qui permet d'y passer un seul tissu en largeur.

La capacité de 8000 mètres correspond aux tissus légers (5 à 6 k. par 100 mètres) et à une largeur de table de $1^{m},50$, ce qui permet d'y passer deux tissus en largeur.

Les chiffres 2000 et 8000 sont, comme on le voit, les chiffres extrêmes, c'est-à-dire capacité en kilos du premier appareil de 200 à 250 (avec 2 heures et demie de séjour : 1000 k. de tissu blanchi en 10 heures).

Capacité en kilos du second appareil de 400 à 500 k. (dans les mêmes circonstances, 2000 k. en dix heures).

Capacité d'une seule chambre d'enroulage d'après mon système et en simple largeur 600 k. (c'est-à-dire de 6000 à 12000 mètres). Capacité

totale de mon appareil à triple effet en une seule largeur, neuf fois plus que celle de MM. Rigamonti et Tagliani (7000 k. en dix heures).

Les calculs que fait M. Rigamonti sur la production de son appareil se prêtent à toutes les interprétations, car il ne parle pas de la durée de la cuisson; de cette façon on peut obtenir la production qu'on désire.

Enfin, dans ce calcul, M. Rigamonti nous parle d'un appareil de son système un tiers moins long que le mien. Il parle seulement de la dimension en longueur, mais il passe sous silence la largeur et la hauteur, qui est de 4 mètres (p. 28 de sa brochure explicative). Tout le monde connaît les difficultés de construction d'un appareil de ces dimensions, qui ne permettent pas facilement de faire la chaudière parfaitement ronde; on comprend donc le soin de M. Rigamonti à chercher à blanchir sans pression.

Dans mon appareil, la construction d'une chaudière parfaitement ronde de 2m,30 de diamètre ne présente pas de difficultés, et il faut noter que, si notre appareil à simple effet atteint 12 mètres de longueur, il s'agit d'un appareil à lessiver avec machine à laver.

Quant au dernier argument de M. Rigamonti, il ne prouve rien, pour cette raison que le chiffre moyen de la consommation de soude indiqué par le traitement des tissus blanchis à moitié, pour la plupart, ne va pas contre mon calcul d'économie de soude obtenue dans le traitement de tissus blanchis absolument à fond.

Barcelone, août 1904.

L'IMPRESSION DE LA LAINE PEIGNÉE DE 1861 A AUJOURD'HUI

Par M. Henry GIESLER.

C'est en 1861 (le 28 août) que M. S. Vigoureux, de Reims, a déposé son premier brevet pour l'obtention de fils mélangés par l'impression de la laine peignée. La maison Ripley, de Bradford, a exploité les brevets, et fabricants et inventeurs y ont gagné beaucoup d'argent, ce qui est assez rare, et vaut bien la peine d'être signalé. Il est naturel que cette nouvelle façon d'obtenir des mélanges bien réguliers, ne veinant pas en tissu, devait intéresser tout particulièrement l'industrie anglaise, qui n'emploie que des laines très longues et qui, par cela même, ne pouvait obtenir des mélanges réguliers par le procédé employé jusqu'alors, et qui consistait à mélanger en filature un ruban écru avec un ruban d'une nuance quelconque. Les nuances étaient plutôt mauvaises et peu solides, — surtout à l'air; — le campêche, le carmin d'indigo, l'orseille, le cuba et la graine de Perse formaient le fond des colorants. L'impression faite avec tous ces extraits offrait certaines difficultés, le rinçage était difficile à faire et les laines collaient en filature. Comme matériel, la même machine à imprimer employée encore actuellement : trois rouleaux superposés : le rouleau du haut était gravé en relief, celui du bas fournissait la couleur au rouleau du milieu, et la laine passait entre ce dernier et le rouleau gravé. Comme gravure, des rainures plus ou moins fortes, pour obtenir des mélanges plus ou moins foncés. Comme lavage, la première machine qui se trouvait à portée et comme vaporisage un autoclave.

En France on en faisait peu, l'article n'était pas lancé; à l'étranger on n'en faisait pas du tout. C'est à Sainte-Marie-aux-Mines que revient le mérite d'avoir lancé l'article en 1884-1885. A partir de ce moment, tout le monde s'est mis à faire du vigoureux : la maison Gaydet, de Roubaix, s'est montée pour pouvoir produire 15 000 k. par jour; elle a presque monopolisé cette industrie, car, à côté d'elle, il n'y a plus que deux ou trois maisons qui font ces genres sur une échelle bien plus modeste. En Belgique, une filature importante de Verviers, « la Lainière », fait l'article en grand. En Alsace, sur dix filatures de laine peignée, sept ont monté l'impression Vigoureux; plusieurs peuvent en faire 5000 k. journellement; en Allemagne, quatre ou cinq filatures se sont montées; une seule maison à Leipzig, Stoher C°, peut teindre et imprimer 20000 k. par jour.

La Russie, l'Autriche et même l'Italie ont suivi le courant. On en a fait tant, que l'article aujourd'hui boude, est gaché, et est devenu pour la filature tout aussi mauvais que l'écru.

En Angleterre et en France, ce sont les façonniers qui sont restés maîtres du terrain, tandis que dans les autres pays ce sont les filatures qui ont adjoint l'impression et la teinture à leur industrie.

Au début, ces fils Vigoureux ne servaient qu'à la fabrication des tissus pour la robe, tandis qu'aujourd'hui on les emploie grandement pour la confection des tissus d'hommes; mais, fait curieux, ni l'Angleterre ni la France ne les emploient pour ces genres.

En Russie, en Autriche, en Belgique et en Italie, on les fait exclusivement pour la draperie, et en Alsace et en Allemagne, on les reproduit pour robe et pour draperie. Pour les quatre pays cités plus haut, le fait s'explique : l'emploi de la laine est très restreint; les beaux tissus pour robe s'importent et l'on n'y fabrique que des genres communs mi-laine.

En Angleterre, on est resté aux anciens mélanges pour la draperie : on teind généralement dans des baquets, et on mélange la teinture avec l'écru nécessaire, pour arriver au ton voulu.

et l'on passe le tout à la peigneuse. Cette opération est faite par les teinturiers-façonniers ; il est clair qu'on parvient à faire de cette manière des mélanges parfaits, comme solidité des coloris, comme régularité du mélangé et comme netteté du fil ; seulement, ce second peignage revient fort cher.

En France, on reproche au Vigoureux de n'être pas assez solide pour la draperie et de revenir trop cher. Je ne partage pas cette opinion, du moins pour ce qui concerne la solidité. Quant au prix, il est naturel qu'un mélange ordinaire reproduit avec 60 % de noir qu'on paie 30 centimes du kil. et 40 % d'écru revient meilleur marché que le mélange Vigoureux draperie, qui revient toujours à 80 centimes le kil. Il faut tenir en considération que le tissu Vigoureux ne veine pas, qu'il est bien plus agréable à l'œil que le mélange ordinaire, et qu'il porte toujours son prix.

Pour faire les fils draperie, il faut un matériel plus perfectionné, plus étudié que pour les fils destinés à la robe. Le fabricant est plus exigeant, demande un fil net, sans bouchons et une solidité à toute épreuve. Les filatures qui ont monté l'impression Vigoureux ont tout fait pour ménager la laine autant que possible durant toutes les opérations. Le ruban imprimé tombe dans des paniers, reste dans les paniers durant le vaporisage et passe des paniers par la lisseuse qui lave, sèche et gillboxe le ruban. Personne n'a touché au ruban, et la laine est restée intacte ! Naturellement une installation de ce genre est fort coûteuse, mais quelle différence entre le produit obtenu, comparé avec celui des façonniers, qui font des bottes de la laine qui tombe de la machine à imprimer, qui jettent ces bottes dans une cuve à vaporiser, les rejettent sur tas pour les faire passer par une machine à laver, les essorent, les sèchent et les préparent ensuite pour le passage aux gills. La laine est abîmée, piétinée et déchirée. Une impression en continu avec lisseuse est un salon, tandis que l'atelier de façonnier ressemble à une fabrique de déchets et de cirage en même temps.

Pour les colorants, on n'a plus que l'embarras du choix.

Tous les rouges sont bons ; les rouges d'anthracène et le rouge d'alizarine sont grand teint. Les violets vifs laissent généralement à désirer ; toutefois certaines marques de violets rouges sont remarquables pour leur solidité à l'air.

Les bons jaunes ne manquent pas ; les jaunes d'anthracène prennent le premier rang ; le cuba suit, la tartrazine, quoique moins solide, est très employée pour la robe à cause de son grand rendement et de sa solidité à l'air.

Le campêche joue un certain rôle pour la reproduction des maringos. Pour les tons foncés pour robe, il peut être employé ; pour les tons clairs, il est à rejeter ; les nuances sont trop fugaces à l'air.

Tous les bleus d'anthracène, les cyanines, les bruns d'anthracène et le noir d'alizarine sont grand teint dans les tons foncés et sont recommandables pour les nuances draperie.

Le vaporisage joue un grand rôle ; certaines couleurs peuvent être fixées dans une cuve sans aucune pression ; mais d'autres, comme les nuances d'alizarine, exigent un vaporisage plus sévère ; il faut avoir recours à l'autoclave et vaporiser à 1/4-1/2 atmosphère. — Le vaporisage en autoclave est scabreux : il faut garnir l'autoclave intérieurement d'une paroi en bois et diriger l'opération avec soin, sans cela la laine devient jaune et perd toute sa force et son élasticité.

La plupart des nuances draperies s'impriment sur fond de couleur claire. On teint la laine en gris-perle, en indigo, ou bien avec du saphirol, de l'astrol, du cyananthrol ; on sèche et on imprime ensuite sur ce fond des couleurs d'alizarine.

Pour éviter la teinture des fonds, j'ai construit une machine à imprimer le Vigoureux à deux rouleaux. Au moyen du premier rouleau, j'imprime la couleur du fond et avec le second rouleau, j'imprime les espaces laissés libres par le premier rouleau. Cette même machine peut servir à blanchir les fonds du ruban ; j'applique à ces endroits une matière blanchissante *ad hoc*, qui se développe au vaporisage ; on obtient de cette façon des Vigoureux très frais et très vifs.

Le matériel nécessaire pour faire l'impression Vigoureux est simple, il se compose de trois machines bien distinctes : la machine à imprimer avec gills, le vaporisage et la lisseuse.

Le but du gills est de transformer les rubans de laine en une nappe large et mince afin de faciliter l'impression. La machine à imprimer proprement dite consiste en trois rouleaux parallèles superposés ; le rouleau du bas plonge dans la bassine à couleur et en tournant imbibe de colorant le feutre ou la flanelle qui entoure le rouleau du milieu ; le rouleau du haut est cannelé et appuie fortement sur le rouleau du milieu ; la laine passe entre le rouleau cannelé et ce rouleau intermédiaire et est imprimée aux places où les cannelures pressent sur le feutre imprégné de matière colorante. Le ruban imprimé tombe dans des paniers ou dans des sacs ; quelquefois on en fait tout simplement des bottes.

Les premières machines ont été faites en Angleterre, mais aujourd'hui c'est bien Roubaix qui en construit le plus.

Le rouleau qui plonge dans la bassine renfermant le colorant doit être en cuivre ou en métal jaune ; c'est le plus propre et le plus simple ; le bois, qui est difficile à nettoyer et qui travaille toujours ; est à rejeter.

Le rouleau intermédiaire se fait en fonte ou en acier, ou le garnit souvent d'une couche de caoutchouc ; le rouleau cannelé doit être en bronze ou en laiton, les cannelures doivent avoir la forme de spirales, les cannelures droites parallèles à l'axe du rouleau entravent la bonne marche de la machine.

L'impression proprement dite n'offre aucune difficulté quand on a soin de changer souvent les feutres imprégnés de matière colorante ou quand on a fait choix d'un épaississants s'écartant facilement au lavage. Quant à la manière de faire les pâtes, rien de plus simple; toutes les fabriques de couleurs donnent les recettes et tous les renseignements désirables.

La laine imprimée n'est pas séchée avant le vaporisage, on la vaporise telle qu'elle tombe de la machine à imprimer.

Le vaporisage se fait de deux manières différentes : en cuve ouverte et en autoclave.

Dans le premier cas on prend une cuve en bois généralement ronde, on applique un serpentin de vapeur sur le fond de la cuve et à 20-30 centimètres du fond on place un double fond fait généralement avec des lattes. Sur ce double fond, on empile les laines à vaporiser; quand la cuve est pleine, on met un couvercle en bois qu'on charge un peu. Pour la plupart des couleurs, le vaporisage sans pression suffit. Par contre, quand on imprime des nuances d'alizarine grand teint, l'autoclave devient nécessaire; on vaporise généralement les laines durant deux heures à trois heures à 1/4 d'atmosphère. Souvent on sort les laines de l'appareil après une demi-heure de vaporisage, on les aère en faisant passer le ruban de Peyné d'un panier dans un autre et on les remet dans l'appareil pour achever l'opération. Le vaporisage en autoclave demande plus de soin que la cuve ordinaire et exige une surveillance constante.

La dernière opération consiste dans le lavage, qui est de la plus grande importance pour obtenir une bonne marche en filature. La seule manière rationnelle de laver est d'employer la lisseuse ; quand on a le nombre de baquets de lavage et de rinçage nécessaire, on obtient un produit parfait.

On lui reproche son prix, mais on ne tient pas assez en ligne de compte et le produit supérieur qu'on obtient et l'économie sur la main-d'œuvre qu'on fait. Une lisseuse coûte entre 14 000 et 18 000 francs et produit, en dix heures de travail, 500 k. ; pour la conduire il faut un homme et un gamin. En opérant comme on le fait encore dans mainte teinture, c'est-à-dire en lavant séparément, en séchant à l'étendage et en passant au gills, il faut au moins deux à trois fois plus de monde pour arriver à la même production ; ensuite, point essentiel, le produit livré est mauvais et ne donne que des fils irréguliers remplis de bouchons.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(8e article.)

Dégorgeage des rouges au savon-étain.

Lorsque les cotons sont teints, suivant les procédés que nous avons indiqués, la laque fixée et adhérente à la fibre laisse encore beaucoup de traces rouges au frottement à sec sur des linges blancs. Ces traces rouges qui se détachent des fibres, tiennent surtout à ce que celles-ci sont encore grasses et huileuses. Un excès d'huile non oxydée ou même oxydée ayant dissous dans les opérations de la teinture et au vaporisage, une certaine partie de la laque d'alizarine formée, il est nécessaire de débarrasser les fibres de cette partie trop graisseuse ou trop huileuse, pour obtenir une laque bien nette ne tachant plus ou tachant beaucoup moins. Il faut en même temps faire cette opération de dégraissage, sans saponification alcaline trop intense, ce qui démonterait complètement la laque oléo-alizarate d'alumine, sans atteindre le but que nous nous proposons. L'alcali décomposant, en effet, la laque d'alumine, met constamment de l'huile nouvelle et de l'alizarate d'alumine en liberté ; ceci jusqu'à destruction complète de la laque, sans améliorer d'une façon sensible le dégorgeage. Cette huile nouvelle provenant de décompositions successives tient donc toujours en dissolution un peu d'alizarate d'alumine et dégorge toujours ; on peut ainsi arriver, comme nous le disions, à détruire complètement la laque, sans qu'elle s'améliore d'une façon sensible sous le rapport du dégorgeage. Ce qu'il faut dans cette opération, c'est, simultanément avec le dégraissage relativement léger de la laque, fixer cette dernière. L'excès d'huile se trouvant libre par suite d'un décapage alcalin et bouillant de la laque, entre dans une combinaison métallique, produit en un mot un savon métallique insoluble et adhérent à la fibre, une sorte de vernis combiné. L'oxyde stanneux en suspension et à l'état de division extrême pour ainsi dire moléculaire, dans le savon bouillant, intervient dans ce but.

Le savon-étain a donc pour résultat :

1° De dégraisser parfaitement les fibres, en décapant pour ainsi dire la laque huileuse qui s'y trouve fixée.

2° L'excès d'huile mis à nu dans la laque se combine à l'oxyde stanneux en suspension dans le savon bouillant, pour former un savon métallique insoluble qui se trouve fixé à la fibre

et forme comme un vernis recouvrant tout le reste de la laque.

3° L'oxyde d'étain entrant en combinaison, avive encore par sa propriété essentielle même la laque d'alumine, lui donne plus de feu, et un ton plus rosé, d'où le triple but énoncé.

Avivage, degorgeage, rosage.

Remarque. — Pour arriver à l'obtention des rouges d'alizarine indégorgeables, il ne suffit pas naturellement de les passer simplement au savon-étain, il faut encore tenir compte de toutes les conditions que nous avons énumérées précédemment, surtout en ce qui concerne les rouges obtenus avec six bains d'huile tournante, sur cotons ordinaires, qui sont les plus difficiles à dégorger.

Il faut que les opérations des huilages soient strictement bien faites, que les dégraissages après chaque huilage soient bien observés, et de plus que l'on emploie des huiles bien tournantes et bien oxydées, autrement on obtiendrait des rouges très graisseux qu'il deviendrait impossible de dégorger complètement, ou qui se démonteraient dans les lessivages trop énergiques que l'on serait obligé de donner en ce cas. Il faut donc observer tous les points décrits si on veut arriver à de bons résultats.

Modifications apportées aux bains de dégorgeage.

1° On peut encore préparer les bains de dégorgeage de plusieurs autres façons qui concourent toutes au même résultat final, nous citerons ci-dessous comme exemple quelques-unes de ces préparations.

2° Pour 1000 lit. de bain, dissoudre au bouillon, dans l'eau douce, *100 k.* de savon vert ; lorsque la solution savonneuse est préparée, ajouter une solution de 10 k. de sel d'étain dans 50 lit. d'eau, peu à peu jusqu'à neutralisation presque complète de la solution savonneuse.

Un essai à la phénolphtaléine indiquera le point; il ne faut pas, en aucun cas, qu'il y ait décomposition du savon, sans quoi il faudrait, avec un peu de sel Solvay, ramener l'alcalinité *légère* que doit avoir la composition pour agir favorablement.

On peut encore préparer un savon alcalin de sulforicinate saponifié, analogue à celui dont nous avons indiqué la préparation aux huiles pour rouge.

50 k. de ce savon sulforicinate pour 1000 lit. d'eau, ajouter la solution de sel d'étain jusqu'à ce qu'il y ait simplement alcalinité légère, mais sans décomposition.

Enfin, on peut modifier les proportions à employer des corps, savon, oléine, sel Solvay et sel d'étain et obtenir des résultats intermédiaires comme qualités au dégorgeage, le principe restant le même.

3° On peut préparer d'autres bains de dégorgeage plus ou moins favorables, en employant d'autres oxydes, des métaux lourds ou des métaux terreux en dissolution ou en suspension dans une solution savonneuse.

Ainsi, avec l'alumine, on peut préparer un savon de dégorgeage de la façon suivante :

Pour 1000 lit. d'eau bouillante bien douce, à 6° hyd. on ajoute 25 k. de sel Solvay; puis, peu à peu, et en ayant soin d'agiter vivement, on ajoute une solution de *15 k.* de sulfate d'alumine dans 50 lit. d'eau ; il se forme d'abord quelques grumeaux d'alumine, en gelée, qu'une agitation énergique sépare ; on doit finalement obtenir un liquide blanc trouble contenant en suspension un précipité très fin et très ténu d'alumine. Lorsque ce résultat est obtenu, on ajoute alors peu à peu environ 60 lit. d'oléine, en agitant fortement et en chauffant à l'ébullition alternativement, de façon que l'oléine se dissolve complètement sans produire trop de mousse. On doit finalement obtenir un savon homogène blanc laiteux par l'alumine en suspension.

Les rouges d'alizarine ordinaires, passés dans ce savon d'alumine, de la même façon indiquée plus haut pour le savon d'étain, sont rendus indégorgeables au frottement.

Pour nous résumer, l'opération du dégorgeage des rouges consiste à opérer simultanément un dégraissage énergique dans un savon neutre, et une saponification métallique ou alcalino-terreuse de l'huile en excès fixée sur la fibre, de façon à former un enduit vernissé se combinant à la laque d'alizarine et adhérant fortement à la fibre.

Autres rouges indégorgeables aux huiles tournantes exclusivement.

On peut modifier les procédés employés pour préparer les rouges indégorgeables aux huiles tournantes, de la même façon que nous avons indiqué déjà pour les gros rouges non indégorgeables.

Au lieu des 6 bains d'huile habituels, on peut donner 3 ou 4 bains d'huiles au peroxyde de sodium, en tenant compte surtout des détails signalés dans ce cas, et en dégraissant aux lessives alcalines chaudes après chaque bain d'huile.

On peut aussi donner alternativement 2 huiles, 1 mordant ; 2 huiles, 1 mordant, etc., comme nous l'avons indiqué ; enfin combiner les méthodes décrites plus haut avec la méthode générale que nous venons d'indiquer en employant les mordants composés au tartrate double d'étain et d'ammoniaque et le tannin antimoine.

On peut aussi opérer par *double teinture*, en donnant alors, après chaque teinture, un bain de dégorgeage au savon-étain.

2° *Sur cotons mercerisés.*

On procède sur les cotons mercerisés exactement de la même façon que sur les cotons non mercerisés.

Le procédé type général aux huiles tournantes, pour rouges indégorgeables, indiqué plus haut pour cotons non mercerisés, peut s'appliquer en tous points aux cotons mercerisés; il y a simplement, dans ce cas, et ceci en général, quelle que soit la méthode adoptée, à procéder, avant toute opération de huilage ou mordançage, à une opération énergique de *déferrage des cotons.*

Au sortir du mercerisage, les fibres sont en général imprégnées de fer, provenant, soit des appareils ou machines à merceriser (généralement en fer), ou même des lessives de soude caustique concentrées, servant au mercerisage, quelquefois ferrugineuses, soit qu'elles contiennent des impuretés ou qu'elles s'en chargent en passant dans des réservoirs de ce métal plus ou moins rouillés. En tout cas, il est très difficile d'éviter l'emploi du fer dans ces appareils et par conséquent sa présence dans les opérations du mercerisage.

On peut s'assurer d'ailleurs si les fibres en contiennent, par un essai préalable au ferrocyanure de potassium.

On dépose, à l'aide d'un agitateur en verre, sur une partie d'un écheveau, une goutte d'eau acidulée sulfurique, bien pure et exempte de fer, puis ensuite sur cette partie imprégnée, une goutte d'une solution concentrée de ferrocyanure de potassium. La coloration bleu de Prusse caractéristique apparaît alors dans toute sa netteté s'il y a du fer.

En général les cotons mercerisés n'échappent pas à cette épreuve ; il est donc de toute nécessité, si on veut obtenir de beaux rouges d'Andrinople vifs, d'éliminer ce fer.

La première opération générale à effectuer sur les cotons mercerisés est donc celle du *déferrage.*

Cette opération s'effectue dans des barques ou des cuves bien propres ne servant qu'à cette opération.

On prépare le bain de la façon suivante :

Pour 50 k. de coton, on emploie 500 lit. d'eau bouillante dans laquelle on ajoute de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (50 lit. d'eau et 5 lit. d'acide sulfurique à 66° B.), puis une solution de 2 k. de sel d'étain dans 20 lit. d'eau bouillante. Lorsque le bain est bien chaud ; on y fait plonger les pantes de coton de façon à les abreuver complètement, et on les laisse séjourner ainsi une nuit dans cette eau acidulée et stannée, de façon que la réduction et l'attaque du fer sur les fibres soient complètes. Il faut avoir soin que les cotons plongent bien dans le bain et ne viennent pas surnager à la surface, ce qui pourrait occasionner des accidents; attaquer les fibres si celles-ci arrivaient à se sécher légèrement à l'air (imprégnées d'acide sulfurique).

Le lendemain matin, les fibres sont suffisamment déferrées, on s'en assure par un essai au prussiate sur un écheveau bien lavé au préalable.

Dans quelques cas particuliers, lorsqu'on veut obtenir des rouges de toute vivacité, il faut être certain que le déferrage est bien effectué. On peut, comme sécurité, passer les cotons bien lavés, en chlorure de soude à 1° B., de façon à effectuer un léger blanchiment; le peu de fer, s'il y en a encore, se peroxyde, et devient absolument inactif comme mordant vis-à-vis de l'alizarine ; de sorte que son influence est annihilée.

On lave alors à grande eau, et on essore. Les cotons mercerisés sont alors bien préparés pour recevoir les huiles et les mordants.

Remarque. — Comme il est plus facile de dégraisser et dégorger les rouges sur cotons mercerisés, et obtenir ainsi des rouges indégorgeables, on peut dans les procédés aux huiles tournantes appliquées à ces cotons, simplifier un peu la méthode générale décrite plus haut, en supprimant :

1° Les dégraissages après chaque huilage, etc.;

2° Le tannage émétique.

Ainsi simplifiée, voici donc ci-dessous la marche que l'on peut suivre avec succès dans ce cas :

1° Débouillage ;

2° Mercerisage ;

3° Déferrage ;

4° Huilages (6 huiles successivement au CO^3K^2 ou 4 huiles au Na^2O^2) ;

5° Dégraissage ;

6° Mordançage (acéto-sulfate basique d'alumine, 8° B.) ;

7° Teinture, suivie d'un huilage au sulforicinate et séchage ;

8° Vaporisage ;

9° Savonnages, dégorgeages, avivages.

Les débouillage, mercerisage, déferrage, s'exécutent à la façon habituelle, comme nous l'avons déjà décrit.

Les huilages se préparent à la façon habituelle :

Le 1er avec 10 k. d'huile tournante pour 100 lit. eau alcaline et mordant de tartrate d'étain ammoniacal, 2 %.

Les 2e, 3e, 4e, 5e et 6e avec 3 k. d'huile tournante pour 100 lit.

On opère seulement un dégraissage final après la 6e huile seulement.

On sèche et on passe au mordant.

La teinture s'effectue avec seulement :

10 % alizarine à 20 % pour violet.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate.

Il ne faut pas employer plus de 10 % d'alizarine, autrement on obtiendrait des rouges trop foncés et plus ternes, pour la raison que les cotons mercerisés tirent plus de colorant ou paraissent plus foncés à égalité de colorant mis en œuvre.

L'opération de la teinture s'exécute exactement comme nous l'avons indiqué au procédé type général, en ayant soin de maintenir l'ébullition 3/4 d'heure ou même 1 heure sur le bain de teinture pour que la nuance se développe complètement et se fixe parfaitement.

Après teinture, on lave à grande eau, passe en sulforicinate d'ammoniaque à 5 %, sèche et vaporise.

Après vaporisage, on effectue, comme nous l'avons indiqué, les opérations, savonnages, dégorgeage, etc. On obtient finalement un rouge vif, brillant et parfaitement indégorgeable, sur coton mercerisé.

Il est plus difficile d'obtenir sur cotons mercerisés, des rouges aussi unis que sur cotons ordinaires, cependant ceux obtenus par les méthodes aux bains d'huiles tournantes en simple teinture ou mieux doubles teintures, sont parfaits d'unisson.

On ne pourrait en dire autant des rouges en simple teinture obtenus sur des cotons mercerisés préparés simplement au sulforicinate d'ammoniaque. Quand nous en serons à ces méthodes, nous verrons comment on peut tourner la difficulté.

Autres modifications.

Les remarques précédentes que nous avons faites au sujet des modifications des rouges indégorgeables aux huiles tournantes, s'appliquent également ici pour les cotons mercerisés en ayant égard aux simplifications générales des méthodes indiquées, surtout dans les dégraissages.

Comparatif : Prix de revient d'un rouge indégorgeable à 6 bains d'huile sur coton ordinaire, pour 100 k. de coton.

Débouillage :		
10 % sel Solvay 1 — sulforicinate de soude		1 70
Bains d'huile		
1er bain :		
5 % huile tournante oxyline, à 84 fr. les 100 k.	4 20	
0,25 — carbonate de potasse	» 15	
1 — acide tartrique	2 50	
1,5 — sel d'étain	1 80	
2 — ammoniaque	» 60	
	9 25	9 25
Dégraissage		0 60
2e bain :		
3 % huile tournante oxyline	2 52	
0,5 — carbonate de potasse	0 30	
	2 80	2 80
Dégraissage	0 60	
3e bain. Comme le 2e bain	2 80	
Dégraissage	0 60	
4e bain. *Id.*	2 80	
Dégraissage	0 60	
5e bain. *Id.*	2 80	
Dégraissage	0 60	
6e bain. *Id.*	2 80	
Dégraissage	0 60	
Total des bains d'huile et débouillage.	28 55	
Tannage :		
2 % tanoin à 3 fr. 50 le k	7 »	
2 — émétique à 2 fr. 05 le k	4 10	
	11 10	11 10
Mordançage :		
Acéto-sulfate basique d'alumine à 8° B		3 »
Teinture :		
10 12 % alizarine n° 1, pour violet, à 2 fr. 20	31 80	
0,5 — acide acétique	0 15	
4 — pâte d'étain	4 »	
3 — sulforicinate	1 35	
	37 30	37 30
Huilage avec 5 % sulforicinate NH^3		2 15
Vaporisage.		
Savonnage : 10 % savon vert		4 50
Dégorgeage :		
5 % sel Solvay	0 60	
12 — oléine à 75 fr. les 100 k	9 »	
3,5 — sel d'étain à 120 fr. les 100 k	3 20	
	12 80	12 80
Savonnage final (savon précédent).		
Total du rouge aux 100 k. (matières premières		101 10
Main-d'œuvre, etc		70 »
Total général		171 10

Ce rouge vaut donc de 1 fr. 70 à 1 fr. 75 le k. comme prix de revient.

Comparatif : Prix de revient d'un rouge à 6 bains d'huile, sur coton mercerisé, pour 100 k. de coton.

Débouillage, pour 100 k. de coton		1 70
Mercerisage : Revient, prix total au kilo, 0 fr. 40 à 0 fr. 50; 100 k		50 »
Déferrage :		
10 % acide sulfurique à 9 fr. les 100 k		0 90
4 — sel d'étain à 120 fr. les 100 k		4 80
Huilages :		
1re huile	9 25	
2e —	2 80	
3e —	2 80	
4e —	2 80	
5e —	2 80	
6e —	2 80	
Dégraissage final	0 60	
	23 85	23 85
Mordançage		3 »
Teinture à 10 % alizarine		30 »
Huilage à 5 % sulforicinate de NH^3		2 15
Savonnages		4 50
Dégorgeage		12 80
Total des matières premières		136 60
Main-d'œuvre, etc		60 »
Total d'un rouge indégorgeable sur coton mercerisé, avec six bains d'huile		194 »

Le prix de revient est dans ce cas d'environ 2 francs le kilogr.

Rouges indégorgeables aux sulforicinates seuls ou composés.

1° *Sur cotons non mercerisés.* — Pour obtenir des rouges solides aux agents décolorants, lessives, hypochlorites, etc., en même temps qu'indégorgeables au frottement il faut, si on emploie les sulforicinates, opérer invariablement en deux ou plusieurs teintures successives, car les rouges obtenus en une seule teinture, ne peuvent pas avoir le degré de solidité suffisant pour être employés comme extra-solides aux agents de blanchiment.

Voici ci-dessous la marche à suivre pour obtenir un rouge solide indégorgeable par double teinture, en employant les sulforicinates seuls.

Première marche.

Première formule.

1° Débouillage en cuve autoclave avec 10 °/₀ de sel Solvay et 1 °/₀ de sulforicinate de soude pendant 12 heures, lavages à fond et essorage parfait ;

2° Passage en solution de sulforicinate d'ammoniaque à *10* °/₀ et tartrate double d'étain et ammoniaque à 1,5 °/₀ sel d'étain.

La composition du bain d'huile est la suivante :

Pour 100 k. de cotons, on emploie 100 lit. de solution d'huile composée comme ci-dessous :

10 lit. sulforicinate d'ammoniaque concentré.
1 °/₀ acide tartrique.
1,5 — sel d'étain.
2 — ammoniaque.

On opère la préparation de ce bain comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, et on passe les cotons à la machine ; on essore et sèche à fond ;

3° Passage en mordant décomposable d'acéto-sulfate basique d'alumine à 8° B.

On essore et sèche à fond :

4° Lavage et teinture avec :

8 °/₀ alizarine n° 1.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte d'étain.
3 — sulforicinate.

On teint en 1 h. 1/2 avec 1/2 heure d'ébullition.

On lave à fond et essore ;

5° Huilage comme le précédent avec :

8 °/₀ sulforicinate d'ammoniaque.
1 — acide tartrique.
1,5 — sel d'étain.
2 — ammoniaque.

essorage et séchage à fond ;

6° Vaporisage ;

7° Passage en mordant d'alumine à 8° B. :

8° Lavage et teinture avec :

8 °/₀ alizarine n° 1.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte d'étain.
3 — sulforicinate d'ammoniaque.

On lave à fond et essore ;

9° Huilage avec 5 °/₀ sulforicinate d'ammoniaque seul et séchage ;

10° Vaporisage ;

11° Savonnage, dégorgeage et savonnage final, lavages, essorage et séchages à fond.

On obtient ainsi de beaux rouges bien unis, vifs et absolument indégorgeables, leur solidité pratique aux agents décolorants est excellente.

Remarque. — On peut aussi, au lieu des sulforicinates habituels, employer d'autres huiles ou corps gras sulfonés, mais en général, les sulforicinates donnent de meilleurs rendements.

2e *Marche, 2e formule.* — Une seconde méthode consiste à employer comme bain d'huile un aluminate sulforicin préparé, comme nous allons l'indiquer.

La marche est la suivante :

1° Débouillage, mêmes proportions que précédemment ;

2° Passage en aluminate-oil, préparé comme ci-dessous.

Pour 100 k. de coton :

(1) D'une part :
Dissoudre 10 k. de sulforicinate d'ammoniaque dans 25 lit. d'eau bouillante.
Éclaircir la solution avec 1 lit. d'ammoniaque pure.

(2) D'autre part :
Dissoudre dans 40 lit. d'eau bouillante :
15 k. d'alun d'ammoniaque, ajoutez ensuite
22 lit. 500 de lessive de soude caustique à 36° B.
Le précipité d'alumine se redissout et on obtient l'aluminate de soude en liqueur limpide.

(3) D'autre part :
Dissoudre 1 k. d'acide tartrique dans 2 lit. d'eau bouillante.
Dissoudre 1 k. de sel d'étain dans 2 lit. d'eau bouillante.
Ajouter 1 lit. d'ammoniaque en agitant bien, de façon à avoir un précipité bien homogène.
On ajoute ce précipité à l'acide tartrique, il se forme alors des cristaux insolubles de tartrate d'étain qui se déposent rapidement.
On ajoute alors 1 lit. d'ammoniaque, les cristaux se redissolvent, et la liqueur s'éclaircit.

On mélange alors (1), (2) et (3) et on parfait au volume de 100 lit.

Les cotons sont passés dans cette solution, essorés et séchés à fond ; on lave à grande eau, et on essore ;

3° Passage en mordant d'alumine à 8° B. Essorage, séchage ;

4° Lavage et teinture avec :

10 °/₀ alizarine n° 1.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate NH^3.

On lave, essore et passe dans une solution de 5 °/₀ de sulforicinate seul, on essore et sèche ;

5° Vaporisage ;

6° Mordançage en mordant d'alumine à 8° B. ;

7° Lavage et teinture avec :

6 °/₀ alizarine n° 1.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate.

On lave, essore, passe en sulforicinate à 5 %, essore, sèche et vaporise ;

8° Savonnage et dégorgeage.

Remarque. — On peut également varier ces méthodes par l'introduction dans les bains d'huile, d'autres dérivés sulfonés fabriqués avec des huiles diverses ou corps gras divers, comme nous l'avons déjà indiqué.

Dans l'opération de la teinture, les remarques faites plus haut s'appliquent encore ici, à savoir que l'on n'a pas besoin de prolonger outre mesure l'ébullition des bains pour obtenir l'avivage du rouge, car avec les sulforicinates, cet avivage est plus rapide, et le fixage plus intense.

Si l'on emploie les sulforicinates mélangés aux huiles non sulfonées, les méthodes restent les mêmes ; cependant on peut, avec la formule donnée aux aluminates-oils, employer une méthode par simple teinture qui donne de bons résultats dans la pratique sous le rapport de l'unisson de la nuance, de la vivacité, de la solidité aux agents décolorants, et de l'indégorgeabilité.

Formule en une teinture simple pour rouges indégorgeables solides au blanchiment.

1° Débouillage ;

2° Huilage dans le bain suivant préparé pour 100 de coton :

(1) 10 % sulforicinate.
5 % huile de ricin.
2 lit. ammoniaque.

(2) 15 % alun d'ammoniaque.
22,5 % lessive caustique à 36° B.

(3) 1 % acide tartrique.
1,5 — sel d'étain.
2 — ammoniaque.

Mélanger les solutions (1), (2) et (3) de façon à faire 100 lit.

Essorage et séchage à fond ;

3° Lavage et mordançage dans mordant d'alumine à 8° B.

Essorage et séchage ;

4° Lavage et teinture avec :

15 % alizarine n° 1, pour violet, à 20 %.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate de NH^3.

Lavage ; essorage ; passage en sulforicinate, essorage et séchage à fond ;

5° Vaporisage ;

6° Savonnages et dégorgeage en savon-étain.

Remarque. — On peut, de cette façon, obtenir des rouges solides et indégorgeables avec une méthode assez simple ; naturellement, le prix de revient est toujours assez élevé, mais il faut tenir compte aussi de la qualité et de la solidité à laquelle on arrive par l'emploi de ces méthodes. Toute méthode ayant pour but avant tout l'obtention d'une solidité parfaite, ne doit envisager le prix de revient qu'en seconde ligne, car il est de toute évidence que ces deux problèmes sont opposés, et qu'en supposant que l'on prenne des rouges bon marché habituels ; il faudra toujours leur faire subir des opérations supplémentaires à mesure que l'on exigera d'eux qu'ils aient telle ou telle qualité en plus.

D'où forcément augmentation dans le prix de revient, par suite de surcroît de main-d'œuvre ou de matières premières.

2° *Sur cotons mercerisés.* — Les rouges obtenus sur cotons mercerisés par l'une ou l'autre des méthodes précédemment décrites avec les sulforicinates, sont également solides aux agents de blanchiment ; seulement pour obtenir sur ces cotons mercerisés, des rouges supérieurs, il faut toujours procéder par voie de double teinture, et employer les sulforicinates en mélange avec les huiles tournantes *de préférence*, plutôt que les huiles de ricin naturelles, ces dernières étant trop épaisses, et les rouges obtenus avec leur emploi n'étant pas aussi unis que ceux obtenus avec les huiles d'olive tournantes.

Voici ci-dessous un procédé type général, que l'on peut modifier à volonté, en employant les diverses huiles sulfonées ou naturelles en mélange, que nous avons énumérées au chapitre matières premières, ou les aluminates-oils en double teinture :

Procédé type.

1° Débouillage :

10 % sel Solvay.
1 — sulforicinate de soude.

2° Mercerisage dans lessive de soude caustique à 36° B., lavage ;

3° Déferrage :

10 % acide sulfurique.
4 — sel d'étain.

Lavage et essorage.

1er Huilage :

(1) 10 % sulforicinate d'ammoniaque.
5 — huile tournante.
2 — ammoniaque.

(2) 1 % acide tartrique.
1,5 — sel d'étain.
2 — ammoniaque.

Essorage et séchage à fond.

1er Mordançage. — Mordant d'alumine à 8° B., acéto-sulfate basique.

1re Teinture. — Lavage et teinture avec :

8 % alizarine n° 1 pour violet.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate d'ammoniaque.

Essorage et séchage à froid.

Lavage, essorage à fond et 2° huilage dans le même bain que celui indiqué plus haut ; séchage à fond et vaporisage à 2 k. pendant 2 heures.

2e *Mordançage.* — Mordant d'alumine à 8° B. Essorage et séchage.

2e *Teinture.* — Lavage et teinture avec :

6 % alizarine n° 1 pour violet.
0,5 — acide acétique.
4 — pâte de bioxyde d'étain.
3 — sulforicinate d'ammoniaque.

Lavage, essorage, passage en sulforicinate à 5 %. Essorage et lavage. 2e vaporisation

Savonnages finaux et dégorgeage au savon. Étain.

Par cette méthode, on obtient de beaux rouges brillants, foncés, vifs, solides et bien unis ; ils sont, en outre, indégorgeables au frottement.

Remarque. — Il faut avoir soin de bien observer dans les opérations que nous indiquons maintenant succinctement, les détails d'exécution que nous avons signalés une fois pour toutes, dans les lignes qui précèdent, car d'eux dépendent aussi la réussite et l'obtention des qualités requises.

Nous terminerons ce chapitre par un aperçu de quelques prix de revient.

1° *Prix de revient d'un rouge indégorgeable en simple teinture à l'aluminate-oil (sur coton non mercerisé).*

1° Déhouillage :		
10 % sel Solvay		1 70
1 — sulforicinate		
2° Huilage :		
10 % sulforicinate de NH^3	4 70	
5 — huile de ricin à 80 fr. les 100 k.	4 20	
2 — NH^3 à 30 fr. les 100 k.	0 60	
	9 50	9 50
15 % alun à 16 fr. les 100 k.	2 40	
22 lit. 5 de lessive caustique 36° B	2 90	
	5 30	5 30
1 % acide tartrique	2 50	
1,5 — sel d'étain	1 80	
2 — ammoniaque	0 60	
	4 90	4 90
Total huilage		19 70
3° Mordançage		3 »
4° Teinture :		
15 % alizarine n° 1	35 »	
0,5 — acide acétique	0 60	
4 — pâte de bioxyde d'étain	4 »	
3 — sulforicinate	1 35	
	40 95	40 95
Huilage : 5 % sulforicinate de NH^3		2 35
Savonnages		4 50
Dégorgeage		12 80
Total des matières premières		85 »
Main-d'œuvre, amortissement, etc.		60 »
Total pour 100 k. de cotons teints		145 »

Le prix de revient du kilo est donc de 1 fr. 45 à 1 fr. 50.

Prix de revient d'un rouge indégorgeable en double teinture (sur coton mercerisé).

1° Déhouillage	1 70
2° Mercerisage. Prix total	50 »
3° Déferrage	5 70
1er huilage	14 40
1er mordançage	3 »
1re teinture à 8 % alizarine	27 95
2e huilage	14 40
2e mordançage	3 »
2e teinture à 6 % alizarine	23 55
Sulforicinate 5 %	2 25
Savonnages	4 50
Dégorgeage	12 80
Total des matières premières	163 25
Main-d'œuvre, etc.	60 »
Total aux 100 k.	223 25

Le prix de revient est donc de 220 à 225 fr. les 100 k., soit 2 fr. 20 à 2 fr. 25 le kilo pour les qualités extra.

Remarque. — Ces méthodes précédentes permettent d'opérer en toute sécurité pour la production des rouges solides indégorgeables, mais elles doivent cependant être bien conduites, si l'on veut obtenir les qualités désirées de vivacité de nuance, de solidité aux agents de décoloration, brillant des fils, unisson de la teinture et solidité aux savonnages et dégorgeage à sec, etc., etc.

On peut, par un choix judicieux d'huiles de poisson sulfonées dans certaines conditions, additionnées de petites quantités d'huiles minérales, obtenir en une seule teinture sur cotons mercerisés, des *rouges de toute beauté et de toute solidité*, d'un prix de revient bien plus faible (1 fr. 50 à 1 fr. 60 le kilo, mercerisage compris) ; mais dans ces conditions, il faut opérer un mercerisage spécial que nous avons déjà mentionné.

Quelques auteurs préconisent d'effectuer le mercerisage des rouges turcs après teinture ; de cette façon, ils tournent la difficulté que l'on éprouve d'effectuer celle-ci sur fils mercerisés ; le gros écueil est, en effet, l'obtention d'un rouge bien uni. Ce moyen est absolument superficiel, et le mercerisage des cotons teints en rouge turc ne saurait être produit d'une façon logique ; puisque dans ce cas, les fibres cellulosiques étant recouvertes d'huiles, de mordants, etc., enfin de la laque complète d'alizarine, ne peuvent se merceriser avec avantage, comme nous l'avons déjà signalé.

Le mercerisage après teinture en rouge d'Andrinople ne donne donc en aucun cas un beau brillant.

Il faut pour cette préparation, et pour obtenir le *maximum de brillant*, opérer comme nous l'avons indiqué, malgré le plus de difficultés des opérations.

Résumé : 1° Merceriser les cotons débouillis ;
2° Déferrer les cotons mercerisés ;
3° Teindre en rouge ;
4° Dégorger fortement et sécher.

Remarque. — Pour obtenir un brillant encore supérieur, on pourra avec avantage, *gazer* les fibres teintes et sèches. Si on veut donner le craquant soyeux, passer après gazage dans un bain de savon, laver légèrement, puis imprégner avec une solution d'acide tartrique à 2 °/₀.

Dans ces conditions, on obtient des rouges d'Andrinople sur cotons mercerisés de façon spéciale pour ce but, ayant un brillant de toute beauté, et joignant à ces qualités un toucher soyeux d'une douceur extrême. De plus, leur solidité aux agents décolorants est supérieure.

Comme nous le constatons, il est bien évident que malgré la foule de procédés existants, il y a encore une foule de combinaisons non soupçonnées. Dans cette voie, qui reste du domaine véritable de l'art de la teinture, il est difficile de découvrir la fin, surtout si on met en ligne de compte les diverses qualités que l'on exige de plus en plus pour ces rouges grand teint, avec leur production aussi économique que possible.

Observations générales.

1° Il faut avoir soin, lorsqu'on a plusieurs sortes de cotons à teindre, d'effectuer séparément la teinture sur chaque sorte. Si on opérait la teinture de divers numéros de filés dans le même bain, chacun d'eux ne prenant pas le colorant d'une façon égale, on obtiendrait sur certains des nuances trop foncées, presque brunes et sur d'autres, des nuances trop claires presque roses.

Cette observation est générale pour tous les cotons mercerisés et non mercerisés.

2° Si on opère sur de beaux cotons jumels, qui en général, ont une teinte bise jaunâtre assez prononcée, il faut, par un débouillage énergique et intense, en soude caustique à 4° B., additionné de sulforicinate de soude, arriver à obtenir un blanc. Ces cotons sont mercerisés à la façon habituelle; on lave, on acidule et on procède au déferrage avec sel d'étain. On lave, passe en *chlorure de soude* à 1° B. pour achever de déferrer et obtenir un blanc un peu plus pur ; on lave finalement à grande eau, pour enlever toutes traces de chlore.

3° Il ne faut en aucun cas, chlorer au *chlorure de chaux*, car il faut éviter d'introduire de la chaux sur les fibres, ce qui contribuerait à donner une nuance plus violacée.

Quelquefois, on recherche beaucoup les belles nuances vives rouge-ponceau plutôt que les tons cerises; il faut donc opérer, en ce sens :

1° Le choix de la marque d'alizarine. Avec les marques d'alizarine jaunâtre BX employées seules ou en mélange, on peut obtenir toute la série;

2° L'emploi du sel d'étain, sous forme de tartrate double d'étain et d'ammoniaque, apporte aussi un appoint considérable pour la vivacité de la nuance;

3° Éviter toujours l'introduction des plus petites quantités de fer dans la préparation des mordants d'huile et d'alumine;

4° Enfin, les eaux employées dans la teinture doivent aussi être exemptes de fer. Contrairement à la teinture avec les marques d'alizarine plus violettes, ces eaux doivent être plus douces et ne marquer que 18° Hyd. environ ; la chaux, ici, étant plutôt un obstacle à la saturation du mordant d'alumine par ces alizarines jaunâtres (purpurines).

5° Le tannage, avant le mordançage, exerce également une influence favorable sur la beauté, l'unisson et la vivacité jaunâtre de la nuance; mais, malheureusement, il influe en sens contraire et atténue sensiblement le brillant du mercerisage, qui a plus de difficulté à revenir avec le savon de dégorgeage.

C'est une opération supplémentaire qui augmente encore le prix de revient du rouge.

Formule pour rouge ponceau.

Aux 100 k.

1° Débouillage intense demi-blanc, lavages, essorages, etc. :		
Lessive caustique à 4° B., et 1 °/₀ sulforicinate		5 »
2° Mercerisage intense, lavages, acidages, etc...		40 »
3° Déferrage, lavages :		
10 k. acide sulfurique	0 90	
2 — sel d'étain	4 50	
Main-d'œuvre, etc	2 »	
	7 40	7 40
4° Chlorage, chlorure de soude à 1° B., lavages, essorages		5 »
Total pour la préparation préliminaire avant teinture		57 40

Prenons **60 fr.** aux 100 k. comme prix de revient de ces opérations qui doivent être soignées, si on veut obtenir de belles nuances.

Observations pratiques. — Nettoyer les essoreuses, vérifier les eaux de lavage; opérer toujours avec des eaux douces si on veut conserver un bon toucher souple aux cotons.

1er Huilage.

Pour 100 k. de coton :

Huile :	
10 °/₀ de sulforicinate d'ammoniaque, préparé avec une huile de ricin bien limpide et bien blanche (légèrement ambrée seulement), et un acide sulfurique bien blanc (exempt de fer autant que possible), proportions et modes de préparation indiquées plus haut	8 »
5 °/₀ huile tournante bien limpide, bien douce et légèrement ambrée	4 24
2 °/₀ ammoniaque à 20° B., bien blanche	0 60
Total	12 85
Aluminate de soude :	
15 k. d'alun à 16 fr. (alun d'ammoniaque	2 40
22 lit. 500 de lessive caustique à 36° B., à 13 fr	2 90
Total	5 30

Tartrate double d'étain et d'ammoniaque :

1 k. d'acide tartrique	2 50
1 — de sel d'étain	2 25
2 lit. d'ammoniaque à 20°	0 60
Total	5 35

Imprégner parfaitement, tordre et essorer, étendre à l'air 12 heures environ, et en sècherie 12 heures également; sécher fortement à 70° ou 80° C. et laisser revenir à l'air environ 24 heures.

Total des matières premières	23 50
Main-d'œuvre, etc	10 »
	33 50

Prenons *35 fr.*

Si les cotons sont secs, on *reponchonne* avec 1 litre de bain pour chaque k. de coton passé; s'ils sont simplement essorés, on reponchonne avec 1/2 litre de bain préparé avec concentration double.

1er Mordançage.

Les cotons sont lavés à grande eau, en deux ou trois fois, pour bien les tirer de la soude caustique qui les imprègne; puis essorés fortement (avoir soin d'opérer les lavages dans des eaux douces, bien exemptes de fer autant que possible).

Pour 100 k. de coton :

12 k. d'alun d'ammoniaque à 16 fr. les 100 k.	2 »
2 k. 500 de sel Solvay à 12 fr	0 30
2 lit. 5 d'acide acétique à 40 %	0 75
Total	3 05

Si les cotons sont secs, on reponchonne avec 1 litre de mordant par chaque k. passé; autrement, sur cotons simplement essorés, on prépare un bain de concentration double, et on reponchonne avec 1/2 litre de ce bain par chaque k. à la façon habituelle.

Main-d'œuvre, etc	10 »
D'où total du mordançage	*13 fr. 50* environ.

On essore, étend à l'air, puis en sècherie, et enfin on laisse séjourner environ 24 heures à l'air les cotons secs.

Remarque I. — Plus les cotons reposent sur les mordants, mieux ils sont pénétrés par eux, et mieux ils sont fixés à la fibre. Plus on prolonge le temps de séjour sur mordants, plus les rouges obtenus sont vifs, unis et pleins; par conséquent, il ne faut pas craindre de laisser séjourner le plus longtemps possible les cotons sur chaque huilage ou mordançage.

Remarque II. — Quelquefois, pour obtenir des rouges plus vifs, on introduit dans le mordant du tartrate d'étain ammoniacal préparé comme plus haut, mais sans le redissoudre dans l'ammoniaque.

1re Teinture.

Report :

Mercerisage et préparation préliminaire	60 »
Huilage	85 »
Mordançage avec tartrate d'étain	20 »
Total	165 »

Les cotons bien séchés sur mordants, sont lavés à grande eau, de façon à bien les pénétrer, bien les abreuver, et bien les humecter, pour qu'ils prennent parfaitement et bien uniformément la teinture d'alizarine

On monte le bain de teinture comme il suit :

Pour 100 k. de coton, 3000 lit. d'eau douce exempte de fer.
Pour alizarine RX : 18° hydr.
— 2AG : 20° hydr.
— n° 1 : 24° hyd.

On teint avec :

7 % alizarine RX	15 75
4 — pâte de bioxyde d'étain	4 »
4 — sulforicinate NH^3	2 40
1 — acide acétique 40 %	0 30
	22 45

On lave à grande eau; on essore à fond et passe en :

2e huilage :

4 % sulforicinate de NH^3	2 40
2 — huile tournante oxyline	1 70
	4 10

On essore, sèche et vaporise.

Main-d'œuvre, etc	10 »
Total	36 65

2e Mordançage.

On passe de suite en mordant comme le 1er mordançage, avec tartrate d'étain.

Prix de revient	20 »

2e Teinture.

Comme la 1re teinture.
Pour 100 k. de coton :

3000 lit. d'eau douce exempte de fer.

On teint avec :

5 % alizarine RX	12 25
4 — pâte de bioxyde d'étain	4 »
3 — sulforicinate de NH^3	2 40
1 — acide acétique à 40 %	0 30
	18 95

On lave à grande eau, essore à fond et passe en :

4 % sulforicinate de NH^3	2 40
2 — huile tournante oxyline	1 70
	4 10

On essore, sèche et vaporise.

Main-d'œuvre, etc	10 »
Total	33 05

Savonnages.

Pour obtenir les rouges indégorgeables, on savonne fortement pendant une heure avec :

5 % savon..... 2 15

puis pendant 2 heures au savon d'étain pour le dégorgeage.

Total..... 15 »

Enfin, finalement avec :

5 % savon ordinaire..... 2 15
Main-d'œuvre : lavages, essorages, étendage, etc..... 10 »

Total..... 39 »

Total général pour rouge double, teinture extra, sur coton mercerisé et indégorgeable :

115,00 + 36,65 + 20,00 + 33,85 + 30,00 = 234 fr. 65

Un rouge, par simple teinture sur mercerisé, reviendrait à 2 fr. le k. avec cette formule.

Autre formule en une seule teinture pour l'obtention de rouges ponceaux sur cotons mercerisés.

1° Débouillage profond pour grand blanc avec lessive caustique à 4° B. et 1 % sulforicinate. Lavages et essorage..... 5 »
2° Mercerisage uniforme grande tension pour beau brillant.
Acidage, etc..... 40 »
3° Déferrage énergique en acide sulfurique et sel d'étain. Lavages et essorage..... 7 40
Deux huilages :
4° Premier passage en huile préparée comme précédemment (aluminate-oil) (100 k. de cotons essores à fond absorbent 50 lit. de bain. Essorage et séchage à fond.
5° Deuxième passage en même huile (aluminate-oil), essorage et séchage..... 35 »
6° Lavages à grande eau pour dégraisser les cotons, essorage à fond.
7° Passage en tannin chaud à 5° C. Solution de tannin à 1 % (20 gr. par lit.) d'eau pour les avances et 20 gr. pour reponchonner par demi-litre, par chaque kilo de coton passé. Essorage à fond..... 5 »
Laisser les cotons environ 24 heures sur le tannin.
8° Mordançage en mordant composé habituel, additionné de tartrate d'étain 1 %..... 15 »
Essorage et séchage à fond.
9° Lavages à grande eau exempte de fer et de teinture, avec :
10 % alizarine RX.....
4 — pâte d'étain.....
3 — sulforicinate de Nh³..... } 30 »
1 — acide acétique à 40 %.....
10° Lavages à grand eau et essorage.
11° Huilage avec :
4 % sulforicinate et 2 % huile Vernet.... 5 »
Essorage à fond et séchage.
12° Vaporisage.
13° Savonnage, dégorgeage, etc..... 30 »

Total..... 212 40

Remarque. — Le prix de revient de ce rouge en une seule teinture, n'est pas de beaucoup inférieur à celui produit en double teinture; en effet, ce sont les mêmes quantités de matières premières qui entrent dans la composition de la laque, et ce sont surtout ces matières premières qui chiffrent dans l'établissement du prix de revient; la main-d'œuvre ne peut être que minime en comparaison, surtout pour des usines et des ateliers bien organisés et possédant machines à merceriser, machines à huiler, à mordancer, à teindre, à laver, à savonner, etc., etc.; le temps seul de fabrication peut être critiqué dans la méthode à double teinture; mais avec cette dernière, au moins, on obtient des qualités supérieures et l'on procède avec plus de sécurité pour la marche.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Chlorine pour pigments GG. — Jaune de chrome pour pigments L. — Orangé pour pigments R. — Rouge pour pigments G. — Pourpre pour pigments A (*Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n°s 119, 120 et 121.*)

La chlorine pour pigments GG est un jaune verdâtre qui fournit des laques solides à l'eau, à la chaux et à l'alcool, servant dans la préparation des couleurs pour la lithographie, l'imprimerie, pour la peinture et pour papiers peints et couchés. On peut le nuancer avec d'autres colorants, comme par exemple le jaune naphtol, on a des laques très belles et d'un bon emploi.

Le jaune de chrome pour pigments L est destiné à remplacer les jaunes de chrome dont on connaît la nocivité.

L'orangé pour pigments R est du même genre que le rouge pour pigments G, qui lui-même est analogue au rouge pour pigments B; mais son ton est plus jaunâtre, et il est plus solide à la lumière. Les laques de ces deux colorants sont solides à la chaux, à l'eau et à la lumière.

Le pourpre pour pigments A a les propriétés analogues au rouge pour pigments B, et il donne des laques rouges très bleutées.

La précipitation de ces colorants se fait avec les produits ordinaires : chlorure de baryum, chlorure de calcium, sulfate d'alumine, etc. On suspend le colorant dans de l'eau froide, et l'on précipite, à froid, en remuant bien; ou l'on broie le colorant directement dans un moulin avec une base appropriée.

Éosine XL a l'acide 3B et 5B (*Read Holliday et Sons*).

(*Éch. n° 122.*)

Les deux marques de l'éosine XL à l'acide : 3B et 5B, ont les mêmes propriétés; elles teignent

la laine et la soie et ne montent pas sur coton. Les couleurs pénètrent bien la marchandise, et les nuances qu'elles donnent sont bien unies.

Leur résistance à la lumière, au savonnage et au soufre est bonne ; au foulon, elles tiennent moins bien. En impression sur laine et sur soie, les teintes sont rongées en blanc par l'étain ou la poudre de zinc.

Pour teindre la laine, par exemple 100 k. de tissu, on entre à chaud dans le bain suivant :

Eau	300 litres
Éosine XL à l'acide	3 k.
Sulfate de soude	10 —
Acide sulfurique	5 —

On monte rapidement au bouillon, que l'on maintient une demi-heure. Les points blancs de l'échantillon sont dus à des fils de coton.

Diazo bleu indigo 2RL et 4RL (*F. Bayer*).

(*Éch. n°s 123 et 124.*)

Ces colorants directs sur coton, par diazotage et développement au β-naphtol, donnent des nuances bleu-marine rougeâtre aussi solides au lavage et à la lumière que les diazo bleus solides M et BR, marques verdâtres. Ils conviennent pour la teinture des filés, des pièces et du coton en bourre. Grâce à leur solubilité, on peut les employer en appareils mécaniques. Les teintes obtenues, comparativement à l'indigo, sont plus solides au frottement, à la lumière et au lavage. On peut ronger au sulfocyanure d'étain ou à l'hydrosulfite.

La teinture se fait avec :

3,5 °/₀ colorant.
2 — soude.
20 — sel marin.

On diazote avec :

10 °/₀ acide chlorhydrique.
3 — nitrite de sodium.

et développe avec :

3 °/₀ développeur A.

Diazo noir solide SD (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 125.*)

Ce colorant donne sur coton des noirs, soit par teinture directe, soit par développement ultérieur avec les développeurs A et H. Le premier donne des nuances plus bleues et plus vives, possédant une notable solidité au lavage et aux acides ; le second donne un noir noir, inférieur pourtant à celui du diazo noir solide BHX (*R. G. M. C.*, 1901, p. 172). La teinture directe se fait avec 8 °/₀ colorant, 40 °/₀ sulfate de soude cristallisé (ou 20 °/₀ de sel marin) et 2 °/₀ carbonate de soude calciné, 1 heure au bouillon. Le diazo noir solide SD donne des teintes grises sur coton et sur laine et s'emploie pour la teinture en gris, d'étoffes pour vêtements à surimprimer en noir.

Les nuances noires diazotées et développées se laissent bien ronger en blanc à la poudre de zinc.

Benzo rouge solide FC (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 126.*)

Ce colorant direct pour coton se teint sur cette fibre ainsi :

4 °/₀ colorant.
2 — soude calcinée.
20 — sel marin.

Il est solide à la lumière, ainsi qu'aux acides, au lavage et au fer chaud.

Il s'applique aussi sur laine, en teinture; on emploiera :

4 °/₀ colorant.
20 — sulfate de soude cristallisé.
2 — acide acétique.

Le rouge vif ainsi obtenu résiste à un fort foulon, sans tacher la laine blanche. La solidité au foulon est encore augmentée en traitant par le fluorure de chrome pour les nuances claires et par le bichromate de potasse pour les nuances foncées. Le chromatage diminue un peu la solidité à la lumière.

Avec la mi-laine, le colorant donne sur coton et sur laine la même nuance et le même ton ; avec la mi-soie, la soie se teint très peu. On peut faire des enlevages blancs à l'hydrosulfite.

Érioviridine B (*Geigy*).

(*Éch. n° 127.*)

Ce colorant pour laine se teint avec 10 °/₀ sulfate de soude et 5 °/₀ acide sulfurique, ou avec 10 °/₀ bisulfate de soude. Les nuances claires se font avec 0,5 °/₀ et les nuances foncées avec 4 °/₀ de colorant. On peut teindre en appareils en cuivre. Le colorant égalise bien : la résistance au foulon est faible, mais la solidité au soufre et au frottement est bonne.

Sur étoffes laine et soie, l'érioviridine teint également : les fils de coton restent bien blancs. Sur soie, on teint en bain de savon coupé à l'acide sulfurique ; les nuances sont solides à l'eau.

Ce colorant s'emploie très bien en impression sur laine : la poudre de zinc ou l'hydrosulfite NF rongent bien en blanc.

Jaune d'alizarine a l'acide RC (*Meister, Lucius, et Brüning*).

(*Éch. n° 128.*)

Ce jaune fait partie du groupe des couleurs solides par développement au chrome. Il se teint en bain faiblement acide, avec développement ultérieur en bichromate, ou sur laine mordancée. On peut même l'employer comme

couleur acide, sans mordant. Le premier procédé se pratique de la manière suivante :

2 % colorant.
10 k. sulfate de soude.
3 — acide acétique.

Pour les marchandises difficiles à égaliser, on remplace l'acide acétique par 5 kil. acétate d'ammoniaque. On entre à 50°, monte lentement au bouillon, y reste 1/2 heure, ajoute alors 2 à 4 kil. d'acide acétique, puis 1 à 3 kil. bichromate de potasse et fait bouillir 3/4 d'heure.

La solidité à la lumière de ce colorant est bonne : il en est de même de la solidité au décatissage, au lavage, aux alcalis, à la sueur, au fer chaud, etc. Mais la résistance aux acides et au soufrage est plus faible.

En impression, ce jaune se fixe au fluorure de chrome et convient pour l'article Vigoureux.

Bleu marinol a l'acide B et R (*Read Holliday & Sons*).
(*Éch. n° 129.*)

La marque B fournit la nuance la plus bleuâtre ; la marque R, la plus rougeâtre ; la marque D est intermédiaire. Les nuances obtenues résistent au lavage, au soufre, à la lumière, mais pas au foulon. La teinture s'effectue sur bain d'acide et de sulfate de soude. Pour 100 k. de marchandises, on teint dans 3 m. c. d'eau avec :

3 k. bleu.
10 — sulfate de soude.
5 — acide sulfurique.

On entre à chaud et monte au bouillon en une demi-heure ; on y reste une autre demi-heure, lave et sèche. Comme le bleu marinol ne teint pas le coton, on peut facilement avoir des effets de blanc (voir l'échantillon).

Indigos MLB (*Meister, Lucius et Bräning*).
(*Éch. n° 130.*)

Les indigos MLB comprennent : l'*indigo MLB poudre*, le *MLB/G poudre*, le *MLB pâte 20 %*, puis l'*indigo MLB/R* et *MLB/RR*.

Indigo MLB poudre, MLB/G poudre et MLB pâte 20 %.

Ces marques sont identiques à l'indigo naturel. Le produit est vendu en poudre, en pâte et à l'état réduit.

Voici quelques renseignements détaillés pour le montage des cuves :

A. **Cuve au sulfate de fer.** — *Cuve à la couperose.* — Dans bien des teintureries, il est d'usage de réduire l'indigo directement dans la cuve servant à teindre. Malgré cela, il vaut mieux monter d'abord une cuve mère, dans laquelle l'indigo se réduit plus facilement et plus rapidement. La réduction exige, en moyenne, 3 heures ; le mieux, cependant, est de monter la cuve mère le soir, puis de la laisser pendant la nuit ; le lendemain elle peut alors servir à préparer la cuve à teindre.

Cuve mère. — 5 k. indigo MLB ou MLB/G poudre, ou 25 k. indigo MLB pâte 20 %, avec 20 k. sulfate de fer, 25 k. chaux.

On dissout le sulfate de fer dans de l'eau chaude ; puis on ajoute la solution à l'indigo bien empâté ; on remue et on ajoute la chaux éteinte, ainsi que la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une bouillie assez claire. La température de la cuve doit être d'environ 45-50° C. Puis on pallie avec soin, et on laisse reposer jusqu'à réduction complète.

Cuve de teinture. — La teinture se fait dans des cuves rondes ou rectangulaires en bois ou en pierre, avec un revêtement de ciment. La profondeur varie de 1 m. 75 à 2 m. 50, le diamètre allant de 0 m. 75 à 1 m. 50.

Pour faciliter le travail, les cuves sont encastrées dans le sol. Avant d'y verser le contenu de la cuve mère, on réduit l'oxygène dissous dans l'eau, en y introduisant, pour 1000 lit. d'eau, 1 k. de sulfate de fer et 2 k. de chaux éteinte et délayée en lait bien homogène ; puis on remue bien, et on laisse reposer environ 1 heure. Après ce temps, on ajoute le contenu total de la cuve mère, ou en partie seulement, s'il s'agit de teindre des nuances claires. On pallie de nouveau avec soin ; on laisse ensuite déposer 2 à 3 heures ; puis on peut commencer à teindre. Après clarification, le liquide de la cuve doit être brun jaunâtre et se veiner de veines bleu foncé quand on l'agite. A la surface de la cuve, il se forme une écume bleue caractéristique (la fleurée), que l'on enlève avant de teindre et qu'on rajoute à la cuve mère.

Une teinte verdâtre indique que la cuve contient de l'indigo non réduit ; il faut alors y ajouter un peu de sulfate de fer ; si, par contre, la teinte est foncée, la cuve manque d'alcali : il faut la renforcer en chaux. Les quantités à ajouter varient selon l'état de la cuve ; en tout cas, il faut éviter un excès d'ingrédients ; une cuve contenant trop de chaux ne cédera son indigo à la fibre que très lentement ; une cuve avec un excès d'indigo ne donnera que des nuances peu résistantes.

Chaque soir, on pallie soigneusement la cuve, puis on y ajoute la quantité nécessaire de la cuve mère.

B. **Cuve au zinc et à la chaux.** — La cuve au zinc et à la chaux a sur la cuve à la couperose l'avantage d'avoir un dépôt moins considérable ; les appareils et la façon de travailler restent les mêmes. Pour le montage de la cuve, on emploie :

Cuve mère. — 5 k. indigo MLB poudre, 4 1/2 k. poudre de zinc, 12 k. chaux, ou 5 k. indigo MLB/G poudre, ou 25 k. indigo MLB pâte 20 %, 3 k. poudre de zinc, 10 k. chaux.

On empâte bien l'indigo, puis on y ajoute la poudre de zinc délayée dans 20 lit. d'eau chaude à 50° C., enfin la chaux éteinte. La température, lors de la préparation de la cuve mère, doit être de 45° C. On laisse réagir environ 5 à 6 heures en palliant de temps en temps.

Cuve de teinture. — Avant de mettre le contenu de la cuve mère dans la cuve de teinture, il faut enlever l'oxygène dissous dans l'eau de la cuve en y mettant 300 gr. de poudre de zinc et 1 k. de chaux pour 1 000 lit. d'eau.

Certains teinturiers mettent dans leur cuve de la rognure de fer pour faciliter le dégagement de l'hydrogène formé dans la réaction et obtenir ainsi une cuve qui se clarifie plus rapidement.

Si la cuve contient un excès de poudre de zinc, elle dégage constamment de l'hydrogène, ce qui fait remonter le dépôt à la surface: la cuve est alors trouble et couverte d'écume. Si, en palliant avec soin, il n'est pas possible de faire disparaître cet inconvénient, il faudra ajouter de l'indigo à la cuve pour accaparer l'hydrogène en excès. Une cuve au zinc en bon état ressemble beaucoup à la cuve à la couperose. Comme celle-ci, elle est claire et de couleur ambrée ; elle possède une belle fleurée cuivrée et montre des veines bleues quand on la pallie.

C. **Cuve à l'hydrosulfite.** — Cette cuve se distingue surtout des cuves déjà mentionnées par le fait d'être tout à fait sans dépôt, ce qui fait qu'on l'emploiera dans tous les cas où il faut une solution d'indigo absolument claire et sans précipité, ainsi pour la teinture des pièces à la cuve continue, pour la teinture sur appareils mécaniques du coton en bourre, de chaînes, canettes, etc.

Cuve mère. — On empâte : 5 k. indigo MLB ou MLB G poudre ou 25 k. indigo MLB pâte 20 % avec 10 lit. d'eau chaude, puis on ajoute en remuant 15 lit. soude caustique 40° B. On chauffe ensuite à 50° C. et ajoute 32 lit. hydrosulfite 0.

On maintient la température de la cuve vers 45-50° C. Si, au bout de 1 à 2 heures, la réduction n'est pas complète et le liquide encore verdâtre, on ajoutera de 3-5 lit. d'hydrosulfite pour mettre la cuve à point. Elle doit alors être bien jaune.

Cuve de teinture. — La cuve de teinture a une contenance d'environ 2000 litres. On la remplit d'eau et y verse 1 lit. 1/2 d'hydrosulfite 0 pour s'emparer de l'oxygène dissous dans l'eau. Après avoir pallié avec soin, on laisse reposer quelques heures; puis on ajoute la cuve mère, préparée comme il est dit plus haut, soit complètement, soit seulement en partie. On pallie à nouveau, laisse reposer quelques heures avant de commencer à teindre.

D. **Cuve à fermentation.** — Dans certaines contrées, on emploie encore toujours la cuve à fermentation pour la teinture du coton. Quoique la conduite de cette cuve soit plus compliquée que celle des cuves déjà mentionnées, elle possède cependant sur celles-ci l'avantage de donner des nuances plus unies et plus vives, et surtout de communiquer à la marchandise teinte une odeur caractéristique, que l'on exige dans certains pays.

On travaille avec ou sans chauffage. Comme réducteurs, on se sert de différents ingrédients qui contiennent du sucre ou de l'amidon et qui fermentent en solution alcaline, tels que le son, la farine, le riz, les dattes, les raisins secs, la mélasse, etc.

Voici, par exemple, des proportions souvent employées :

25 k. indigo MLB pâte 20 %.
12 — son.
12 — soude calc.
8 — garance.

Quand la fermentation est en train, on ajoute du lait de chaux ou une solution de soude pour mettre la cuve à point. Puis on peut passer à la teinture.

Indigo MLB R et MLB RR.

Cette nouvelle marque, qui doit être de l'indigotine bromée (*R. G. M. C.*, 1904, p. 89), a la propriété de donner une nuance bleu violacé, propriété fort intéressante, car elle permet d'obtenir avec l'indigo, ou des dérivés de l'indigo, toutes les nuances du bleu cuvé, depuis le bleu verdâtre jusqu'au bleu rougeâtre, résultats qu'on n'obtenait autrefois que par des remontages consécutifs à la teinture en indigo.

La seule précaution à observer, en teignant avec la solution d'indigo réduit MLB R, dans la cuve à l'hydrosulfite, est de tenir la cuve plus réduite que pour l'indigo ordinaire, si l'on veut obtenir les nuances violettes désirées.

A. **Cuve à l'hydrosulfite.** — Ces deux marques d'indigo se distinguent des précédentes par leur nuance beaucoup plus rougeâtre, plus vive et plus transparente, et par leur mode de teinture, qui exige la cuve à l'hydrosulfite.

Cuve mère. — On empâte : 5 k. indigo MLB R ou MLB RR poudre, ou 25 k. indigo MLB R ou MLB RR pâte 20 %, avec 40 ou 20 lit. d'eau ; puis on ajoute 16 lit. de soude caustique 40° B., remue bien et chauffe à 50° C. On ajoute alors 32 lit. hydrosulfite 0, et on maintient la température à 45-50° C. jusqu'à réduction complète. Si celle-ci ne se faisait pas complètement, on ajouterait encore de 4 à 5 lit. d'hydrosulfite.

Cuve de teinture. — On commence par mettre dans la cuve, contenant environ 2000 lit. d'eau, 1 lit. 1/2 d'hydrosulfite 0, et on laisse quelques heures en repos. Puis on ajoute la quantité suffisante du liquide de la cuve mère; on pallie bien, et, après quelques heures, on peut commencer à teindre.

On évitera de mettre dans la cuve un excès d'hydrosulfite ou d'alcali, parce que, dans ces conditions, elle ne cède son indigo que très lentement à la fibre et ne donne, par conséquent, que des nuances peu foncées.

B. **Cuve au zinc et bisulfite de soude.** — Cette cuve est au fond une cuve à l'hydrosulfite; mais, au lieu de se servir d'hydrosulfite préparé spécialement, on le forme directement dans la cuve. Elle s'oxyde assez lentement: son montage est relativement facile, et son prix de revient est inférieur à celui de la cuve à l'hydrosulfite; mais elle a l'inconvénient de donner un dépôt.

N° 119. — **Chlorine pour pigment G G** [*M. L. B.*].

N° 120. — **Orangé pour pigments R** [*M. L. B.*].

N° 121. — **Rouge pour pigment G** [*M. L. B.*]

N° 122. — **Éosine X L à l'acide** (3 0/0) [*R. H.*].

N° 123. — **Diazo bleu indigo 2 R L** [*By.*]

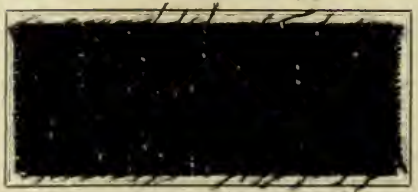
N° 124. — **Diazo bleu indigo 4 R L** [*By.*]

N° 125. — **Diazo noir solide S D** (8 0/0) (couleur directe) [*By.*]

N° 126. — **Benzo rouge solide F C** [*By.*].

N° 127. — **Erioviridine B** (4 0/0) [*G.*]

N° 128. — **Jaune d'alizarine à l'acide R C** [*M. L. B.*].



N° 129. — **Bleu marinol à l'acide R** [*R. H.*].

N° 130. — **Indigo M L B R** [*M. L. B.*]

Cuve mère. — 5 k. indigo MLB R ou MLB RR poudre, ou 25 k. indigo MLB R ou MLB RR pâte 20 % sont empâtés avec 40 ou 20 lit d'eau, puis on ajoute 12 lit. 5 bisulfite de soude 38-40° B.; on remue bien et on ajoute 2 k. 500 de poudre de zinc, préalablement empâtés avec de l'eau chaude.

On pallie 1/2 heure et laisse ensuite reposer une nouvelle 1/2 heure. En remuant bien, on ajoute 12 lit. 1/2 de soude caustique 40° B., puis on dilue à 150 litres. Au lieu de soude caustique, on peut aussi prendre 8 k. de chaux éteinte avec soin.

La cuve-mère doit avoir, lors de sa préparation, une température de 40-50° C. La réduction est terminée dès que l'on constate une couleur jaune d'or, ce qui a lieu environ 1/2 heure après l'addition de l'alcali.

Cuve de teinture. — La cuve, d'une contenance d'environ 2 000 lit., est d'abord remplie d'eau; on y ajoute le mélange suivant :

500 c. c. bisulfite de soude 38-40° B. sont dilués avec
1500 c. c. eau froide, puis on ajoute
50 gr. poudre de zinc.

On remue une dizaine de minutes et on laisse ensuite reposer encore 20 minutes, jusqu'à ce que l'odeur de l'acide sulfureux ait disparu et que la poudre de zinc soit devenue blanche. On ajoute ce mélange à la cuve de teinture; on remue bien, et on ajoute encore 200 cc. de soude caustique ou 130 gr. de chaux; puis, après avoir pallié, on laisse déposer 1/2 heure à 1 heure.

On verse dans la cuve de teinture la quantité suffisante de cuve mère; on pallie bien et, après avoir laissé déposer une heure, on commence à teindre.

Les deux marques MLB R et MLB/RR peuvent être mélangées en toute proportion aux marques ordinaires MLB et MLB G, mais il faut alors employer, soit la cuve à l'hydrosulfite, soit la cuve au zinc.

Les Farbwerke de Hœchst vendent aussi l'indigo MLB/R 20 % en solution réduite, ce qui dispense de monter une cuve mère.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 12 août 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures 10 sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents : MM. Balanche, E. Blondel, Broc, Gasly, Justin-Mueller, Le Roy, Ch. Reber, Dr G. Schwarz.

Absent et excusé : M. Lailler père.

Livre sur l'alcool et ses emplois. — Le Comité prend connaissance d'un ouvrage de M. Baudry de Saunier, intitulé : *Sa Majesté l'Alcool*, adressé par l'auteur en hommage à la Société Industrielle. Ce traité, spécialement conçu dans un but de vulgarisation, expose l'ensemble de la question alcool sous ses multiples aspects techniques, économiques et sociaux. Le Comité, limitant son examen critique à la partie technique où il est particulièrement compétent, estime que ce traité présente un vif intérêt au point de vue de la science chimique vulgarisée, et il adresse à l'auteur ses félicitations et ses remerciements.

Algine. — M. Reber père a recherché les travaux qui ont paru dans les Bulletins de notre Société sur ce produit et des produits analogues, et il en donne la liste au Comité. Ces travaux seront publiés à la « Boîte aux lettres » pour répondre à une demande de renseignements sur l'Algine.

Métamorphose de l'acide anthracène disulfoné 1. 5. — Pli cacheté n° 403 de MM. Poirrier, Rosenstiehl et Chapuis, ouvert à la dernière séance générale. — Les auteurs de ce pli rappellent que Libermann, en traitant l'anthracène par l'acide sulfurique, a obtenu deux acides disulfonés dont l'un, acide **1. 5**, ne teint pas les mordants. Ils ont observé qu'en traitant cet acide, dissous au préalable avec de l'eau additionnée de 14 à 20 % d'acide sulfurique, pendant quatre heures à + 200° C. en vase clos, on peut alors en obtenir, après oxydation et fusion avec les alcalis, une matière colorante teignant les mordants. M. Justin-Mueller est chargé de l'examen de ce pli.

Développement et fixation des couleurs diamine imprimées sur coton par un vaporisage humide. — Pli cacheté n° 717 de M. Ed. Justin-Mueller, du 28 juin 1904, ouvert à la dernière séance générale. — Ce pli constitue un travail faisant suite à une note : *Sur la nature des fibres textiles*, du même auteur, parue dans notre Bulletin de janvier-février dernier. Dans ce pli, l'auteur donne une application pratique de la théorie colloïdale émise dans la note citée. En partant de cette théorie, il a cherché à développer et fixer les couleurs diamine par impression sur coton, de façon à obtenir la même vivacité et la même fixité que celles obtenues avec ces mêmes colorants par teinture. Il y est parvenu en additionnant de la glycérine aux couleurs d'impression, faites avec lesdits colorants, et en vaporisant à l'état légèrement humide, de façon analogue au vaporisage humide des tissus de laine imprimés. Le Comité vote la lecture de ce travail en séance générale ainsi que l'impression au Bulletin suivie des remarques subséquentes de l'auteur et un tirage à part de 25 exemplaires.

Notes sur de nouvelles couleurs substantives. — Plis cachetés nos 397 et 399, de MM. Léon Lefèvre et Poirrier. — M. Justin-Mueller rend compte de l'examen de ces plis et en demande l'impression au Bulletin suivie de son rapport. Adopté.

Boîte aux lettres. — Le Comité examine la question posée concernant le moyen le plus simple de distinguer les fécules et les amidons. Le procédé le plus simple connu est l'emploi du microscope; à son défaut, on peut approximativement se rendre compte de la valeur d'une fécule ou d'un amidon en faisant bouillir le ou les produits à essayer comparativement avec un type connu en prenant un poids déterminé de chaque dans un volume d'eau égal. Après l'ébullition strictement équivalente pour les divers échantillons, on laisse refroidir et le lendemain on se rend compte du pouvoir épaississant et de la viscosité comparative des produits essayés.

La séance est levée à 6 heures 40.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

COTON Affaiblissement du par les acides sous l'influence de l'air chaud et du vaporisage, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 211).

Cette étude comprend une série de travaux déjà présentés à la Société industrielle en 1900 et 1901 (séances des 26 septembre 1900 et 24 avril 1901) (1), puis retirés par l'auteur dans le but de les compléter et de les soumettre à de nouvelles vérifications.

TITRES DES TRAVAUX QUI COMPOSENT CETTE ÉTUDE (2).

1° Affaiblissement du coton par les acides lactique, oxalique, tartrique et citrique.

2° Affaiblissement du coton par les acides oxalique, tartrique, ortho-, méta-, pyro-, phosphorique et phosphoreux.

3° Affaiblissement comparatif du coton par l'acide sulfocyanique et l'acide oxalique.

4° Résumé d'expériences sur l'acide oxalique.

5° Affaiblissement du coton par l'acide oxalique dans une atmosphère d'air chaud.

6° Affaiblissement du coton par l'acide oxalique au sein d'une atmosphère de vapeur aux environs de 100°.

Affaiblissement du coton par les acides lactique, oxalique, tartrique et citrique.

Ce travail a pour but de déterminer l'action de ces acides sous l'influence de l'air chaud et de la vapeur aux environs de 100°.

On essaie, de chaque acide, deux doses correspondantes à 10 gr. et 20 gr. d'acide oxalique par litre d'eau épaissie à l'adragante.

Le titre de ces préparations a été vérifié et rectifié avec soin pour chaque acide.

On les imprime avec un filet travers espacé et fournissant assez de couleur pour donner du traversement.

L'impression se fait sur 75 P/26 fils alsaciens. Les essais dynamométriques devant être exécutés sur la chaine, on a soin d'imprimer le filet parallèlement à la trame.

Après impression, on sèche à l'air froid.

Traitement.

O tissu tel quel, non imprimé.
A tissu suspendu pendant trois jours aux chambres chaudes (entre 40 et 50°).
B tissu vaporisé 2 fois 2 minutes, continu.
C — 20 minutes, continu.
D — 2 heures en sac dans la vapeur saturée à 100°.
E — 50 minutes en sac dans de la vapeur plus sèche.
F — 3/4 d'heure dans la cuve aux échantillons, T = 100°.

Après lavage à l'eau chaude, tous les échantillons sont ramés et séchés à une largeur uniforme.

On fait, sur chaque échantillon, 20 essais dynamométriques en chaine.

Résultats.

Expérience n° 1.	AFFAIBLISSEMENT POUR CENT.						
	O	A Chambre chaude trois jours.	B Vaporisage 2 fois 2 minutes.	C Vaporisage continu 20 minutes.	D Vaporisage ordinaire 2 heures.	E Vaporisage sec 1 heure.	F Vaporisage cuve aux échantillons.
Tissu blanc non imprimé	0						
Ac. oxalique faible (= 10 gr. par lit.)	»	23	15	16	15	18	17
— fort (= 20 gr. —)	»	27	17	22	51	27	35
Ac. lactique faible	»	18	18	12	12	15	16
— fort	»	10	18	17	14	14	12
Ac. tartrique faible	»	13	16	16	15	15	12
— fort	»	13	11	16	22	18	17
Ac. citrique faible	»	12	13	10	18	16	15
fort	»	10	17	15	12	12	13

Observations. — Les essais de vaporisage ont été faits dans des cuves à chariots. Je rappelle que, dans ce genre d'appareils, le vaporisage passe par trois phases : à partir du moment où le robinet est ouvert et jusqu'à ce que la cuve soit remplie de vapeur, l'atmosphère, constituée par un mélange d'air et de vapeur dont la température monte progressivement vers 100°, est d'une sécheresse extraordinaire. C'est la première phase. Pendant la seconde, il règne dans l'appareil une atmosphère de vapeur pure aux environs de 100°. Enfin, au moment où on arrête l'opération et où on laisse rentrer l'air du dehors, on reproduit le phénomène du début et une nouvelle phase de sécheresse.

Dans les essais dynamométriques qui figurent sur le tableau précédent, l'action des trois phases se trouve totalisée. On ne saurait, par suite, en déduire l'action exercée sur le coton par les acides *dans la vapeur pure.*

Conclusions. — L'acide lactique s'est montré, en moyenne, aussi actif que l'acide tartrique, tout en restant inférieur à l'acide oxalique, aussi bien sous l'influence du vaporisage que sous celle de l'exposition dans l'air chaud.

Affaiblissement du coton par les acides oxalique, tartrique, ortho, méta, pyrophosphorique et phosphoreux.

Voici une série d'essais dans laquelle les affaiblissements provoqués par un vaporisage de 1 heure

(1) Voir *R. G. M. C.*, nov. 1900 et juin 1901.

(2) On a négligé à dessein, et pour éviter l'encombrement, de répéter dans chaque essai la façon dont on a procédé aux expériences dynamométriques.

Elles ont toutes porte sur la chaine, on s'est servi uniformément de 75 26 alsacien ; chaque nombre représente la moyenne de vingt épreuves.

se montrent très sensiblement égaux à ceux qui ont été déterminés par une exposition de 3 jours et 3 nuits aux chambres chaudes : les couleurs sont faites avec de l'eau d'adragante tenant en solution 20 gr. d'acide oxalique ou une quantité équivalente (phénolphtaléine) des autres acides.

Résultats des essais dynamométriques (1).

(Affaiblissement %.)

Expérience n° 2.	Après suspension en local froid, 4 heures.	Après dépôt 3 j. et 3 n. en chamb. chaude.	Après vaporisage 1 heure.
	%	%	%
Acide oxalique	2,5	25,0	25,0
— tartrique	0,0	5,0	10,0
— orthophosphorique	1,0	1,5	15,0
— métaphosphorique	2,5	31,5	35,0
— pyrophosphorique	2,5	35,0	35,5
— phosphoreux	1,5	27,0	28,0

Dans ces expériences, les échantillons destinés au vaporisage ont été placés au milieu d'un doublier humide, de façon à les soustraire aux actions desséchantes du début et de la fin de l'opération.

Affaiblissement comparatif du coton par l'acide sulfocyanique et l'acide oxalique (2).

On prépare des dissolutions de gomme adragante renfermant, par litre :

A. 10 gr. acide oxalique.
B. 20 gr. —
C. De l'acide sulfocyanique équivalant à 10 gr. acide oxalique.
D. De l'acide sulfocyanique équivalant à 20 gr. acide oxalique.

Résultats.

(Affaiblissement %.)

Expérience n° 3.	Acide oxalique. A	Acide oxalique. B	Acide sulfocyanique. C	Acide sulfocyanique. D
Après 4 heures à la température ordinaire	0,-	1,-	0,-	3,-
Après 72 heures à la température ordinaire	0,-	1,-	0,-	0,-
Après 3 jours et 3 nuits aux chambres chaudes (40/50°)	17,-	25,-	38,-	57,-
Après vaporisage 3/4 d'heure à 100°	0,-	29,-	0,-	1,-
Après vaporisage 1 h. 3/4 à 100°.	20,-	45,-	5,-	3,-

Il résulte de ce tableau, que l'acide cyanique n'affaiblit pas sensiblement le tissu au vaporisage, mais qu'il s'est montré plus actif sous l'action de l'air sec et chaud, que l'acide oxalique.

Expérience de contrôle.

Expérience n° 4	Acide oxalique 10 gr.	Acide oxalique 20 gr.	Acide sulfo-cyaniq.	Acide sulfo-cyaniq.
Séjour aux chambres chaudes, 3 jours et 3 nuits	A	B	C	D
Première expérience (affaiblissement	% 17	% 25	% 38	% 57
Expérience de contrôle	17	27	48	58

(1) Dans l'interprétation de ces résultats, il ne faut pas oublier que les acides méta- et pyrophosphorique se transforment très rapidement, au bouillon, en acide orthophosphorique.

(2) L'acide sulfocyanique est fait avec du sulfocyanate de baryum et de l'acide sulfurique. On maintient un petit excès de sel de baryum, pour éviter toute trace d'acide sulfurique libre dans les liqueurs.

Expérience. — Un échantillon de calicot imprégné d'acide sulfocyanique est suspendu aux chambres chaudes pendant 3 jours. Au bout de ce temps, il est fortement affaibli. Lavé à l'eau distillée, on constate qu'il n'a pas abandonné trace d'acide sulfurique à ce véhicule.

Conclusions. — L'acide sulfocyanique n'attaque pas sensiblement le tissu pendant le vaporisage; mais, dans l'air chaud, il se montre plus violent que l'acide oxalique.

Cette attaque n'est pas due à une formation d'acide sulfurique sur la fibre.

Résumé d'expériences faites précédemment sur l'acide oxalique.

L'acide oxalique a été choisi comme terme de comparaison dans les essais qui précèdent ; il a été soumis plusieurs fois à la même épreuve dans des conditions identiques. Ce fait permet de comparer les résultats obtenus pour cet acide et de se faire une idée de l'approximation qu'offrent les expériences :

	Vaporisages. 3/4 d'heure.	1 heure.	1 h. 3/4 à 2 h.
Acide oxalique, 10 gr.	%	%	%
Expérience N° 1	17	18	15
— N° 3	—	—	20
Acide oxalique, 20 gr.			
Expérience N° 1	35	27	51
— N° 2	—	25	—
— N° 3	29	—	45

Affaiblissement du coton par l'acide oxalique dans une atmosphère d'air chaud.

Atténuation de cette action par la présence de glucose.

Les essais portent une couleur composée d'eau d'adragante mince renfermant, par litre, 20 gr. d'acide oxalique.

La couleur avec glucose renferme 20 gr. acide oxalique et 50 gr. de sirop de glucose par litre.

Expérience n° 5.	Affaiblissement %
N° 1. Tissu tel quel	0,0
2. Séchage à froid, suspension dans une chambre tempérée pendant 4 heures.	3,0
3. *Idem*, 3 jours et 3 nuits	7,0
4. — aux chambres chaudes, 4 h.	11,5
5. — aux chambres chaudes, 3 jours et 3 nuits	35,5
6. Vaporisage, 3/4 d'heure	32,0
7. Comme le n° 5, couleur avec glucose.	26,0
8. Comme le n° 6, couleur avec glucose.	28,0

Résultats. — L'affaiblissement maximum est produit pendant la suspension aux chambres chaudes.

L'échantillon, maintenu pendant 3 fois 24 heures dans une chambre tempérée, s'est affaibli de 7 %, tandis qu'au bout de 4 heures il accusait déjà une perte de résistance de 4 %.

Le vaporisage a donné une chute presque égale à celle qu'éprouve le tissu lorsqu'il a été exposé pendant 3 jours et 3 nuits aux chambres chaudes (40 à 50°).

La protection exercée par le glucose a atteint 13 % dans l'air chaud, et 6 % dans la vapeur.

Comparaison de ces résultats avec des expériences précédentes.

	Chambres chaudes 3 j. et 3 n.	Vaporisage 3/4 d'heure.
	%	%
Expérience antérieure	27	35
— actuelle	35	32

Observations sur l'état hygrométrique de l'atmosphère des chambres chaudes.

Les expériences anciennes dont je viens de rappeler les chiffres ont été faites en été, les expériences actuelles en hiver.

Si l'on calcule la quantité d'eau en présence dans 1 mètre cube d'air en hiver (température extérieure = 0°), et dans 1 mètre cube d'air en été (température extérieure = 20°), on trouve les résultats suivants :

Hiver	1,86
Été	8.6

Il n'est pas impossible que l'extrême sécheresse de l'hiver ait contribué à l'affaiblissement élevé constaté dans le dernier essai.

Affaiblissement du coton par l'acide oxalique au sein d'une atmosphère de vapeur aux environs de 100° (1).

Les précédentes expériences de vaporisage ont toutes été faites dans une cuve à chariot dont l'atmosphère peut être réglée très exactement. C'est la raison pour laquelle j'ai donné la préférence à cet appareil. D'autre part, il offre un inconvénient : une opération y passe par trois phases, comme cela a été expliqué précédemment :

1° Mélange d'air et de vapeur au début de l'opération;

2° Vapeur pure;

3° Mélange de vapeur et d'air à la fin de l'opération.

Dans la première et la deuxième phase, il se produit une atmosphère très sèche, comme j'ai eu lieu de l'observer.

Pour déterminer l'effet de l'acide oxalique dans la vapeur pure, il suffit de connaître celui des deux phases extrêmes et de le déduire de l'effet total.

La durée de la première phase est de 15 minutes. On laissera donc l'opération marcher 15 minutes; puis on l'arrêtera comme si elle avait épuisé son temps normal.

L'échantillon ainsi traité aura subi la somme des deux phases critiques. L'échantillon vaporisé 2 heures de plus totalisera les deux phases critiques, plus la phase de vaporisage effective en plaine vapeur pendant 2 heures.

Expérience n° 6	Affaiblissement %
N° 1. Tissu imprimé suspendu 4 heures dans une chambre tempérée, puis lavé (témoin).	0.0
2. *Idem*, mais non lavé, et vaporisé seulement en première et deuxième phase	21.5
3. Vaporisé 2 heures de plus que le précédent	41,5
Résultats :	
Vaporisage total de 2 heures, plus les phases critiques	41,0
Vaporisage limité aux deux phases critiques	21.5
Affaiblissement produit par 2 heures de vaporisage effectif dans la vapeur saturée à 90°. Soit 20 %.	19,5

Si les actions sont proportionnelles aux temps, l'affaiblissement dans la vapeur serait de 10 % à l'heure, tandis qu'il s'est montré de plus de 20 % pour l'ensemble des deux phases critiques dont la durée est de 20 à 25 minutes à peine.

(1) On a contrôlé la résistance du tissu blanc, au vaporisage, par une expertise préalable.

ANALYSE

ACIDE BORIQUE (Dosage rapide de l'(1), par M. **MILTON F. SCHAAK** (*Journ. Soc. of Chem. Ind.*, 1904, p. 699).

Le procédé le plus en faveur actuellement semble être celui de Gooch. Il consiste à mettre en liberté l'acide borique de ses combinaisons, au moyen de l'acide acétique, et à chauffer avec de l'alcool méthylique, qui donne naissance à un éther triméthylique, complétement entraînable par distillation. Le produit distillé est mis sur un poids connu de chaux ou de tungstate de soude, corps qui décomposent l'éther; l'acide est fixé et se calcule d'après l'augmentation de poids du produit convenablement chauffé.

La méthode de Berzélius, qui consiste à former un borofluorure de potassium et à le peser, a été adoptée par Thaddeeff. L'acide borique est isolé par distillation avec de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique : le produit de la distillation est recueilli dans une solution de potasse caustique, traité par l'acide fluorhydrique, l'acétate de potasse et l'alcool, ce qui détermine la séparation du fluoborate. Mais ce corps n'est pas entièrement insoluble dans le mélange employé, et les résultats peuvent être inexacts.

Partheil et Rose ont conseillé d'extraire l'acide borique de ses solutions au moyen de l'éther et de le peser; ce procédé demande 18 heures de temps et peut être influencé par la présence d'autres substances.

La tentative la plus récente pour déterminer l'acide borique en poids est due à Mylius et Meusser (*Ber.*, 1904, p. 397). Le procédé est basé sur le fait que l'acide borique possède des propriétés basiques et réagit avec les acides. On se sert du borylphosphate BPO^4, et procède ainsi. Une solution alcoolique d'acide borique est traitée par l'ammoniaque et l'acide phosphorique, évaporée à siccité et chauffée dans une atmosphère de vapeur pour éliminer l'excès d'acide phosphorique, avant de peser le BPO^4. Les résultats ne sont qu'approximativement exacts.

On sait que les solutions aqueuses d'acide borique ne sont que faiblement dissociées et que les alcalis n'agissent pas nettement en présence de la phénolphtaléine, tandis que le méthylorange n'est pas influencé, et que les solutions contenant de l'acide borique libre sont neutres vis-à-vis de ce réactif.

En 1893, Thomson a observé que l'addition de glycérine aux solutions d'acide borique accroît les fonctions acides de ce corps, suffisamment pour qu'on puisse employer la phénolphtaléine comme indicateur.

Depuis cette époque, l'action de la glycérine sur l'acide borique a été étudiée à diverses reprises, et l'on sait que les corps ayant des groupes hydroxyles agissent tous plus ou moins sur l'acide borique, en formant probablement des composés alkylés, qui sont fortement dissociés en solution et qui, suivant la loi de l'action de masse, ne sont stables qu'en solution concentrée. Il est donc nécessaire d'employer un grand excès d'alcali.

La glycérine et la mannite sont les alcools polyatomiques qui conviennent le mieux pour le dosage en question.

(1) L'acide borique est employé dans la préparation de certains colorants artificiels, ainsi qu'en teinture. Nous croyons donc utile d'indiquer aux lecteurs de la *Revue* les procédés rapides de dosage de ce corps. (*Réd.*)

Jones a montré que le composé provenant de la mannite agit énergiquement sur un mélange d'iodure et d'iodate de potassium pour mettre l'iode en liberté :

$$5KI + KIO^3 + 6HBO^2 = 6I + 6KBO^2 + 3H^2O.$$

Jones a aussi employé un mélange d'iodure et d'iodate, en présence d'hyposulfite de soude, pour neutraliser l'acide minéral libre avant le tirage au moyen de la mannite et de la phénolphtaléine. Le procédé ne présente pas d'avantage sur celui où l'on emploie le méthylorange pour déterminer le point de saturation, et se trouve plus compliqué.

Une solution d'acide borique dans l'alcool méthylique agit presque comme une solution aqueuse et peut être titrée après l'addition d'un alcool polyatomique. Gladding s'est servi de cette méthode pour titrer le produit de la distillation d'un borate avec de l'acide phosphorique sirupeux et de l'alcool méthylique.

L'auteur propose d'employer le méthylorange pour déterminer le moment où, dans une solution de borate, tout l'acide borique est mis en liberté, et d'ajouter ensuite de la glycérine pour titrer l'acide en présence de phénolphtaléine.

I. — A environ 50 c.c. de liqueur, renfermant de 1 à 2 gr. de borate, on ajoute 1 à 2 gouttes de solution de méthylorange et de l'acide normal, jusqu'à ce que tout l'acide borique ait été mis en liberté. S'il y a un carbonate en présence, on chauffe au réfrigérant à reflux, jusqu'à élimination complète de l'acide carbonique. On refroidit et rend la solution exactement neutre ; puis on ajoute en glycérine le 1/4 du volume du liquide et environ 1/2 c.c. de solution de phénolphtaléine. Le titrage se fait avec de la soude normale, exempte de carbonate. Le calcul se fait d'après l'équation :

$$B^2O^3 + 2NaOH = 2NaBO^2 + H^2O.$$

Les borates insolubles dans l'eau sont dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu, à froid ou avec un réfrigérant à reflux et traités comme ci-haut. La méthode n'est pas exacte, si l'on a en présence des sels d'alumine, car la solution neutre au méthylorange renferme de l'alumine libre, qui se combine à l'alcali, dont on se sert pour titrer avec la phénolphtaléine et la glycérine, et est compté comme acide borique. Les sels de fer, quand ils sont en proportion notable, masquent les réactions colorées des indicateurs. Il est donc nécessaire d'éliminer les sels d'alumine et de fer.

Beaucoup de minéraux renfermant des sels d'alumine contiennent aussi de petites quantités de silice, et quand on veut éliminer l'alumine au moyen des carbonates alcalins, il se forme des borates insolubles, et la méthode est en défaut.

II. — Une deuxième méthode de dosage est fondée sur l'observation, faite par l'auteur, qu'en ajoutant un excès de carbonate de baryte à une solution d'acide borique libre, qui renferme des sels d'alumine et de fer, ceux-ci sont précipités et peuvent être éliminés par filtration. Une faible fraction de l'acide borique attaque le carbonate de baryte, mais passe dans le liquide filtré à l'état de borate, qu'on décompose par un acide.

Une quantité convenable du borate à titrer est mise dans une fiole avec un excès d'acide chlorhydrique étendu et chauffée au réfrigérant à reflux. On refroidit et amène la solution à un volume déterminé; puis on filtre. On prend 100 c. c. de la solution, qui peuvent correspondre à 2 à 4 gr. de substance, et on les rend, avec un alcali, neutres au méthylorange; on ajoute alors 2 à 3 gr. de carbonate de baryte, chauffe 1/2 heure au bain-marie, met à 200 c.c. et filtre. La solution est alors titrée par la méthode I.

Ce procédé est excellent pour titrer rapidement les différents minerais de borate de chaux, colemanite et pandermite, qui contiennent ordinairement de petites quantités d'alumine, silice, fer, magnésie et sulfate de chaux.

III. — Quand on veut avoir l'acide borique exempt d'autres corps, avant le titrage, l'auteur a trouvé que la distillation avec l'alcool méthylique et le titrage de la liqueur distillée peuvent se faire rapidement et exactement, et qu'on peut éliminer l'action des acides minéraux volatils et de l'acide carbonique.

Le borate de méthyle est immédiatement décomposé par l'eau en ses éléments constituants. On distille en présence d'acide sulfurique concentré et d'alcool méthylique, dans un courant de vapeurs de ce dernier, et on reçoit le produit de la distillation dans l'eau.

Nous ne décrirons pas l'appareil imaginé par l'auteur dans ce but, et nous nous bornerons à donner un tableau des résultats d'analyses obtenus avec les trois méthodes indiquées :

Minerai.	Méthodes.		
	I	II	III
Colemanite impure.....	41,20	40,70	40,68
— —	33,12	32,46	32,34
— —	34,61	34,12	34,00
— —	40,00	38,31	38,38
— cristallisée... .	50,71	50,70	50,78
Pandermite impure.....	27,81	27,24	27,10
— —	44,14	44,00	43,86

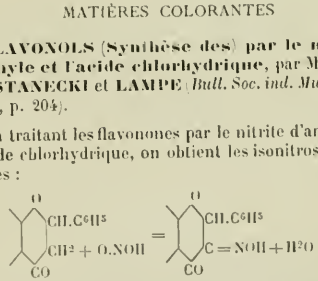
Les résultats donnés par la méthode I ne sont exacts que dans le cas de la colemanite cristallisée. Ces chiffres représentent le % en B^2O^3.

R.

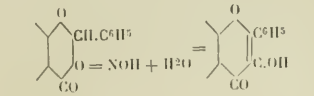
MATIÈRES COLORANTES

FLAVONOLS (Synthèse des) par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, par MM. **DE KOSTANECKI** et **LAMPE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 204).

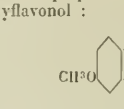
En traitant les flavonones par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, on obtient les isonitrosoflavanones :



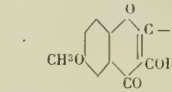
Les isonitrosoflavonones ainsi formées se scindent par ébullition avec des acides en hydroxylamine et en flavonols :



Nous avons préparé d'après cette méthode le 2 méthoxyflavonol :



et le 2, 3', 4'-triméthoxyflavonol :

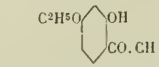


Le 2-méthoxyflavonol donne par ébullition avec de l'acide iodhydrique le 2-oxyflavonol, qui cristallise de l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres. P. F. 234°.

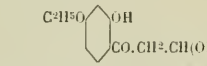
$C^{15}H^{10}O^4$. Calculé C 70,86, H 3,93
Trouvé C 71,17, H 4,17

FISÉTINE (**Synthèse de la**), par MM. **DE KOSTANECKI, LAMPE** et **TAMBOR** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 205).

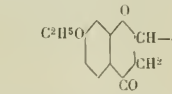
La 2'-oxy-4'-éthoxy-3, 4-diméthoxy-chalcone :



décrite par de Kostanecki et Różycki (*Ber.* 32, 2257) donne par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, une substance blanche, probablement le composé suivant :



qui par ébullition prolongée avec de l'alcool absolu, donne la 3-éthoxy-3', 4-diméthoxyflavonone :

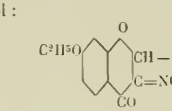


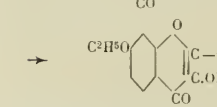
Tablettes incolores P. F. 110°.

La 3-éthoxy-3',4'-diméthoxyflavonone traitée par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique donne l'isonitroso 3-éthoxy-3', 4-diméthoxyflavonone.

Aiguilles P. F. 175-176°.

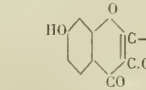
En chauffant ce composé avec de l'acide sulfurique dilué, on obtient la 3-éthoxy-3', 4'-diméthoxyflavonol :





Aiguilles jaunâtres P. F. 193-194°.

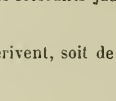
Ladite substance enfin, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, nous a fourni le 3,3'4-trioxyflavonol :



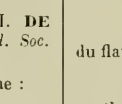
qui est identique à la fisétine décrite par M. Schmidt (*Ber.* 19, 1734).

RAPPORT sur les travaux précédents, par M. **E. NOELTING** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 207).

M. de Kostanecki, en commun avec ses élèves, parmi lesquels il y a à mentionner tout particulièrement M. Tambor, actuellement professeur extraordinaire à Berne, continue ses brillantes recherches sur les matières colorantes naturelles. Les deux plis cachetés qu'il a déposés, le premier avec M. Lampe, le second avec MM. Lampe et Tambor, font entrer cette étude dans une phase nouvelle. Jusqu'à présent, M. de Kostanecki avait éclairci la constitution des colorants jaunes naturels; il avait établi qu'ils dérivent, soit de la flavone



, soit du flavonol



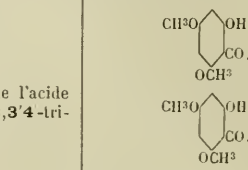
, et il avait réalisé la synthèse de la flavone et de quelques-uns de ses dérivés naturels (lutéoline, chrysine, apigénine); il avait en outre préparé un grand nombre de flavones substituées qui n'ont pas été trouvées jusqu'à présent dans la nature; mais toutes ses tentatives pour obtenir le flavonol et ses dérivés (fisétine, quercétine, rhamnétine) avaient été infructueuses pendant longtemps. Le succès vient maintenant couronner les efforts de cet infatigable chercheur; il a trouvé une méthode générale extrêmement ingénieuse pour obtenir le flavonol et ses produits de substitution, et il a réalisé la synthèse du colorant du bois de fustet, la fisétine. La synthèse des autres colorants de la même famille n'est plus qu'une question de temps.

Je vous propose de demander la publication des deux plis cachetés en question et d'adresser à M. de Kostanecki et à ses collaborateurs, MM. Lampe et Tambor, les félicitations du Comité de chimie.

QUERCÉTINE (**Synthèse de la**), par MM. **DE KOSTANECKI, LAMPE** et **TAMBOR** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 208).

La méthode que nous avons indiquée récemment pour préparer des oxyflavonols semble être absolument générale. Grâce à elle, nous venons de réaliser la synthèse de la quercétine, dont la formule de constitution (1), jusqu'alors hypothétique, se trouve ainsi établie avec certitude.

L'aldéhyde vératrique se combine avec l'éther diméthylique de la phloracétophénone en présence de soude caustique concentrée en donnant la *2'-oxy-4', 6', 3, 4,-tétraméthoxychalkone* (2) :



(1) Kostanecki, *D. ch. G.*, 1893, t. XXVI, p. 2901. — H. Bablich, *Dissertation*, Berne, 1894. — Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1893, t. XXVIII, p. 2302.

(2) Kostanecki et Tambor, *D. ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 793.

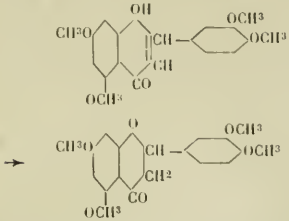
qui cristallise de l'alcool en lamelles jaunes, fondant à 157°.

$C^{19}H^{20}O^6$. Calculé C 66,28 % H 5,81 %
Trouvé C 66,41 H 6,12

Son dérivé acétylé cristallise de l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres. P. F. 107°.

$C^{21}H^{20}O^7$. Calculé C 65,28 % H 5,70 %
Trouvé C 65,30 H 5,81

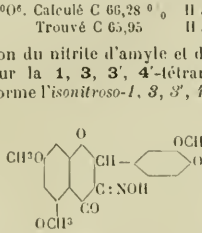
En chauffant la solution alcoolique de la chalkone ainsi obtenue avec l'acide chlorhydrique dilué, on obtient par transformation moléculaire la *1, 3, 3', 4'-tétraméthoxyflavonone* :



qu'on sépare de la chalkone inattaquée par cristallisation dans le sulfure de carbone. A l'état de pureté, la **1, 3, 3', 4'**-tétraméthoxy flavonone forme des aiguilles incolores, fondant à 159-160°.

$C^{19}H^{20}O^6$. Calculé C 66,28 % H 5,81 %
Trouvé C 65,95 H 5,89

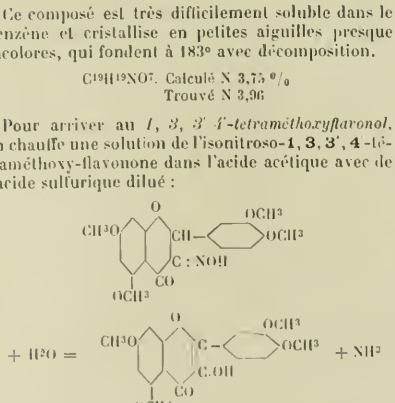
Par l'action du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique sur la **1, 3, 3', 4'**-tétraméthoxy-flavonone, il se forme l'*isonitroso-1, 3, 3', 4'-tétraméthoxy-flavonone* :



Ce composé est très difficilement soluble dans le benzène et cristallise en petites aiguilles presque incolores, qui fondent à 183° avec décomposition.

$C^{19}H^{19}NO^7$. Calculé N 3,75 %
Trouvé N 3,96

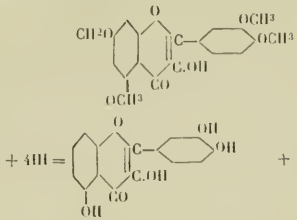
Pour arriver au *1, 3, 3' 4'-tétraméthoxyflavonol*, on chauffe une solution de l'isonitroso-**1, 3, 3', 4**-tétraméthoxy-flavonone dans l'acide acétique avec de l'acide sulfurique dilué :

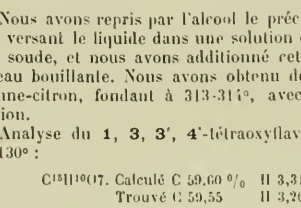


La substance ainsi obtenue peut être considérée comme un éther tétraméthylique de la quercétine. Elle cristallise de l'alcool en aiguilles jaunâtres, fondant à 196-197°.

$C^{19}H^{18}O^7$. Calculé C 63,61 % H 5,02 %
Trouvé C 63,91 H 5,10

La transformation du **1, 3, 3 4**-tétraméthoxy-flavonol en *quercétine* s'effectue enfin par ébullition avec de l'acide iodhydrique concentré :





Nous avons repris par l'alcool le précipité formé en versant le liquide dans une solution de bisulfite de soude, et nous avons additionné cette solution d'eau bouillante. Nous avons obtenu des aiguilles jaune-citron, fondant à 313-314°, avec décomposition.

Analyse du **1, 3, 3', 4'**-tétraoxyflavonol séché à 130° :

$C^{15}H^{10}O^7$. Calculé C 59,60 % H 3,31 %
Trouvé C 59,55 H 3,20

Le point de fusion de la quercétine naturelle a été déterminé par MM. Zwenger et Dwoncke (1) en 1861 : ils ont trouvé qu'il était au-dessus de 250°. Depuis ce temps, le point de fusion n'a plus été déterminé. Or nous avons préparé la quercétine en partant de la quercitrine de M. Kahlbaum, et nous avons trouvé qu'elle fond à 313°. Ajoutons que la quercétine synthétique donne toutes les réactions de la quercétine naturelle, de sorte qu'il n'y a aucun doute sur l'identité des deux produits.

Finalement, nous avons préparé l'*acétyl-1, 3, 3', 4'-tétracétoxyflavonol*, $C^{15}H^5O^2(OCOCH^3)^5$, et nous avons vérifié son identité avec la pentacétyl-quercétine décrite par MM. Liebermann et Hamburger (2).

Analyse de l'acétyl-**1, 3, 3, 4**-tétracétoxyflavonol :

$C^{25}H^{20}O^{12}$. Calculé C 58,59 % H 3,90 %
Trouvé C 58,62 H 3,90

COLORANTS des séries du naphtyldiphénylméthane, du dinaphtylphénylméthane et du trinaphtylméthane, par **E. NOELTING** *Berl. Ber.*, 1904, p. 1899).

Les colorants du dinaphtylphénylméthane sont obtenus en condensant la diméthyl-*p*.-aminobenzaldéhyde et ses dérivés nitrés avec les alkynaphtylamines secondaires et en oxydant les leucobases ainsi obtenues, ou bien en partant des diaminonaphtylphénylcétones, qu'on condense avec les α-naphtylamines secondaires.

Les colorants du naphtyldiphénylméthane sont obtenus en condensant les cétones précédentes avec les amines tertiaires de la série du benzène, et les colorants et les leucobases du groupe du trinaphtylméthane, en faisant réagir le tétrachlorure de carbone sur les α-naphtylamines secondaires ou leurs éthers orthoformiques. Les diaminonaphtylphénylcétones se préparent en chauffant les α-naphtylamines secondaires avec la diméthyl-*p*.-aminobenzométhylanilide et de l'oxychlorure de phosphore, et en hydro-

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, 1861, suppl. I. p. 262.
(2) *D. ch. G.*, 1879, t. XII, p. 1178.

lysant le dérivé aurammonium ainsi formé avec de la potasse alcoolique ou de l'acide sulfurique concentrés :

1° $3(CH^3)^2N.C^6H^4.CO.N.CH^3.C^6H^5 + 3.POCl^3$
$= 3(CH^3)^2N.C^6H^4.CCl^2.N.CH^3.C^6H^5 + 2.P^2O^5$

2° $(CH^3)^2.N.C^6H^4.CCl^2.N.CH^3.C^6H^5 + C^{10}H^7.NHR$
$= (CH^3)^2.N.C^6H^4.C : (N.CH^3.C^6H^5.Cl)(C^{10}H^6.NHR) + HCl$

3° $(CH^3)^2.N.C^6H^4.C : (N.CH^3.C^6H^5.Cl)(C^{10}H^6.NHR) + H^2O$
$= (CH^3)^2.N.C^6H^4.CO.C^{10}H^6.NHR + C^6H^5.NH.CH^3 + HCl$

Ces cétones sont des bases faibles et teignent en nuances jaunes, mais ne sauraient être considérées comme de véritables colorants. L'amalgame de sodium les réduit, en solution alcoolique, à l'état de carbinols, qui teignent la soie et le coton mordancé en tanin en nuances allant du bleu violet au vert. En traitant les composés aurammonium par l'ammoniaque, ou les cétones par le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de zinc, on obtient des auramines qui résistent mieux aux acides que l'auramine ordinaire, mais sont transformées facilement par les alcalis en cétones. Les colorants du dinaphtylphénylméthane et du trinaphtylméthane n'ont pas d'intérêt au point de vue pratique.

Le remplacement d'un noyau benzénique par un noyau naphtalénique dans le violet cristal fait virer la nuance en bleu. En remplaçant le second et le troisième noyau benzénique par des noyaux naphtaléniques, le bleu devient chaque fois plus vert, mais le changement n'est pas si marqué que dans le premier remplacement.

La présence d'un groupe nitro dans le noyau benzénique rend le colorant plus violet.

Quand les colorants du naphtyldiphénylméthane sont traités par l'anhydride acétique et l'acétate de soude ou un peu d'acide sulfurique, le groupe secondaire aminonaphtyle est acétylé, et l'on arrive à des colorants verts beaucoup plus solubles. Le groupe acétyle est éliminé par les acides et les alcalis.

La nitrosamine du bleu Victoria est connue comme colorant vert.

Les nitrosamines des trois autres colorants naphtyldiphénylméthane sont aussi des verts. La nuance vire donc au vert, quand on acétyle ou nitrose un groupe aminé secondaire, et les relations sont exactement les mêmes qu'avec le violet pentaméthylé.

En acétylant les colorants du dinaphtylméthane, qui renferment deux groupes aminés secondaires, on obtient des colorants rouges diacétylés, si l'on opère avec l'anhydride acétique et un peu d'acide sulfurique. Ce sont des colorants verts monoacétylés qu'on obtient au contraire, en acétylant avec un mélange d'anhydride et d'acide acétique. Les mêmes phénomènes s'observent avec les colorants du trinaphtylméthane.

R.

INDAZOLS (Formation d' au moyen des amines nitrées orthométhylées, par M. E. **NOELTING** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 2556).

Quand on décompose le diazoïque d'un dérivé nitré de l'*o.*-toluidine par l'ébullition de sa solution ou en laissant séjourner la solution aqueuse ou acétique, on obtient comme produits de réaction le phénol et l'indazol correspondant. Le diazoïque de l'*o.*-nitro-*o.*-toluidine, par exemple, donne l'*o.*-nitro-*o.*-crésol et l'*o.*-nitro-indazol

$$NO^2.C^6H^3 < \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} > NH$$

L'auteur a étudié les proportions de crésol et d'indazol, provenant des dérivés diazoïques de 22 *o.*-toluidines et homologues, mono et dinitrés, en opérant à l'ébullition avec des acides minéraux, de l'acide acétique étendu, ou en solution aqueuse neutre, ou en abandonnant la solution dans l'acide acétique glacial à la température ordinaire, et est arrivé aux conclusions suivantes.

o.-Nitramines. — Avec les acides minéraux, on obtient 80 % d'indazol. Un groupe méthyle supplémentaire en ortho par rapport au groupe méthyle exerce une influence favorable : un groupe méthyle en para par rapport au groupe amino agit défavorablement. Les proportions d'indazol sont généralement plus faibles, si l'on fait bouillir avec l'acide acétique étendu, ou si l'on abandonne à elle-même la solution dans l'acide acétique glacial.

m.-Nitramines. — Aves les acides minéraux, il se forme principalement des crésols, et les dérivés *p.*-méthylés ne donnent que des crésols. On obtient dans tous les cas le crésol avec le rendement théorique, si l'on fait tomber goutte à goutte le diazoïque dans l'acide minéral étendu bouillant. En faisant bouillir avec l'acide acétique glacial, on obtient environ 80 % d'indazol. Les dérivés *p.*-méthylés donnent le même rendement en indazol, en ajoutant la solution froide du diazoïque dans l'acide acétique glacial à de l'acide acétique glacial bouillant. Les solutions dans l'acide acétique glacial des diazoïques donnent à peu près le même rendement en indazol, quand on les abandonne à elles-mêmes.

p.-Nitramines. — En faisant bouillir les diazoïques avec des acides minéraux étendus, on obtient les phénols avec rendement quantitatif. Les indazols se forment avec un rendement de 80 %, si l'on abandonne au repos, à froid, les solutions dans l'acide acétique glacial.

Dinitramines. — Les rendements en indazols sont convenables en faisant bouillir les diazoïques avec un acide minéral. Le rendement est de 80 %, si on verse goutte à goutte le diazoïque dans de l'acide sulfurique étendu et bouillant. Les groupes *p.*-méthylés exercent une action défavorable sur la production des indazols. Les solutions des diazoïques sont très instables, même à froid, et donnent des produits d'un brun rougeâtre.

Il se forme, en général, des sous-produits, quand on a affaire à des composés *p.*-méthylés, ou si l'on fait bouillir les diazoïques en solution dans l'acide acétique. Ce sont des dérivés nitrés des toluène-azo-indazols et de composés oxyazoïques, avec des corps azotés insolubles, de constitution inconnue. Les nitro-indazols sont des corps variant du blanc au jaune, sublimables, peu ou point entrainables par un courant de vapeur d'eau. Ils sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial et l'acétone. Leurs propriétés sont à la fois faiblement basiques et nettement acides. L'hydrogène du groupe imino peut être remplacé par un groupe alkyle ou acidyle. Les nitro-indazols ne réagissent pas avec les diazoïques. En solution acide, ils sont facilement réduits en amino-indazols, bases puissantes, qu'on peut condenser avec la diméthyl-*p.*-aminobenzaldéhyde : on obtient ainsi des colorants fortement jaunes. Les amino-indazols peuvent se diazoter en solution acide; les diazoïques réagissent avec les amines et les phénols pour donner des colorants qui possèdent une légère affinité pour le coton non mordancé. Les amino-indazols réagissent aussi avec les diazoïques pour donner des colorants possédant cette même propriété. R.

TRIPHÉNYLMÉTHYLE (Sur le), par M. M. **GOMBERG** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1626).

En traitant une solution de tri-*p*.-tolylcarbinol chloré, à l'abri de l'air, par l'argent colloïdal, elle se colore en orange, avec formation d'un corps non saturé. Au bout d'un certain temps, la solution toujours maintenue à l'abri de l'air perd sa coloration; il s'est formé de l'hexatolyléthane :

$$(CH^3.C^6H^6)^3 \vdots C - C \vdots (C^6H^4.CH^3)^3$$

par polymérisation du tri-*p*.-tolylméthyle, qui a dû prendre d'abord naissance.

Quand la réaction se fait au contraire en faisant intervenir un courant d'air, et en solution benzinique, le corps orangé se décolore presque au fur et à mesure de sa formation, et il se fait un dépôt cristallin d'un peroxyde

$$(CH^3.C^6H^{5\ 3}.CO - OC(C^6H^5.CH^3)^3$$

qu'on peut séparer du carbinol et de l'hexatolyléthane, en dissolvant ces derniers au moyen de l'éther. Ce peroxyde peut être obtenu avec un rendement convenable, si l'on traite le tri-*p*.-tolylcarbinol chloré, en solution benzinique, au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde de sodium, additionnée d'un peu d'acide acétique. Le peroxyde est facilement hydrolysé par l'acide acétosulfurique et converti en carbinol : l'acide chlorhydrique, au contraire, régénère le tri-*p*.-tolylcarbinol chloré.

Le di-*p*.-tolylphénylcarbinol chloré a été préparé au moyen du *p*.-bromotoluène et du benzoate de méthyle. Il se comporte vis-à-vis des métaux comme le dérivé tritolylé. Par l'action de l'air et de l'argent colloïdal, on obtient 70 à 80 % de peroxyde. Les solutions de di-*p*.-tolylphénylméthyle sont moins rouges que celles du tri-*p*.-tolylméthyle. Le peroxyde peut aussi être obtenu, au moyen du peroxyde de sodium agissant sur le carbinol chloré.

Le diphényl-*p*.-tolyl-carbinol chloré peut être préparé au moyen de l'action de la benzophénone bichlorée sur le toluène, en présence de chlorure d'aluminium. Il se comporte vis-à-vis des métaux plutôt comme le composé triphénylé que comme ses homologues supérieurs. Avec le zinc, il réagit énergiquement, en donnant un sel double sirupeux et un composé non saturé, qui absorbe l'iode et est rapidement oxydé à l'air, à l'état de peroxyde.

Une solution du carbinol chloré, traitée par l'argent colloïdal, prend une couleur orange, plus foncée que celle du composé triphénylé et moins rouge que celle du composé di-*p*.-tolylphénylé. Le peroxyde fut préparé par une des deux méthodes précitées dans le cas des deux autres dérivés tolylés.

Les trois dérivés chlorés du triphénylcarbinol, où l'halogène en para est substitué, se comportent avec les métaux d'une manière semblable à celle des composés tolylés. Avec l'argent colloïdal, les composés chlorés donnent une coloration rouge vineux, et les composés bromés ou iodés un rouge-orange. Par exposition à l'air, ces composés non saturés donnent des peroxydes insolubles dans l'éther. Le tri-*p*.-chlorotriphénylcarbinol chloré fut obtenu par l'action du benzène chloré sur le tétrachlorure de carbone. Avec l'argent colloïdal, une solution de ce corps dans le benzène donne une coloration bordeaux, qui tourne au violet excessivement foncé. Le diphényl-α.-naphtylcarbinol chloré fut obtenu en faisant réagir dans le sulfure de carbone la naphtaline sur la benzophénone dichlorée, en présence de chlorure d'aluminium. Avec l'argent colloïdal, en solution benzinique, il se forme une coloration jaune brun, avec fluorescence verte. La coloration disparaît très rapidement, et il se dépose un peroxyde cristallisé.

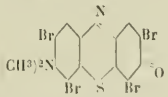
Le trinaphtylcarbinol et ses dérivés chlorés furent obtenus par l'action du naphtalène sur le tétrachlorure de carbone en présence de chlorure d'aluminium. Le tri-*p*.-nitrotriphénylcarbinol chloré fut obtenu en partant du carbinol, qu'on traita, en solution benzinique, par l'oxychlorure ou le pentachlorure de phosphore. Traité, en présence de benzine, par l'argent colloïdal, à une douce chaleur, il donne une liqueur vert bleu, qui tourne au violet, quand on élève la température : par refroidissement, la coloration vert bleu réapparaît. Il se forme un peroxyde par l'action de l'air. Tous les dérivés du triphénylméthyle décrits précédemment, à l'exception peut-être du dérivé tritolylé, absorbent l'iode et donnent des composés incolores. Quand la propriété de former des peroxydes disparaît, par polymérisation par exemple, celle d'absorber l'iode disparaît aussi, et les solutions deviennent incolores.

R.

BLEU PUR IMMÉDIAT (Sur le), par MM. **R. GNEHM** et **F. KAUFLER** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 2617).

Ce colorant s'obtient en fondant la *p*.-diméthylamino-*p*.-hydroxydiphénylamine avec du soufre et du sulfure de sodium. Pour le purifier, on traite le leucodérivé par l'acide chlorhydrique, puis on l'oxyde par un courant d'air, après l'avoir dissous dans un alcali, et on l'isole exempt de dérivés de la diphénylamine et de violet méthylène au moyen d'un acide étendu.

Le colorant purifié fut chauffé à 115-125°, en tubes scellés avec du bromate de potassium et de l'acide bromhydrique. Le nitrobenzène extrait des produits de la réaction 30 à 50 % d'un corps violet rouge, en fins cristaux, insolubles dans la plupart des dissolvants ordinaires, et dont la formule brute est $C^{14}H^8ON^2SBr^4$. D'après les groupes méthyle liés à l'azote, il y a lieu d'admettre la présence d'un groupe diméthylamino. Le corps ne change pas de couleur en le faisant bouillir avec de l'anhydride acétique : il est insoluble dans les alcalis. Il ne doit donc pas renfermer de groupes amino ou hydroxy libres, et on peut conclure que le soufre entre dans la constitution du noyau. Les auteurs adoptent donc pour ce corps la formule :



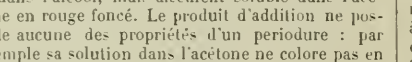
qui est celle d'un dérivé tétrabromé du violet méthylène.

La position des atomes de brome n'est pas nettement déterminée, et il ne tut pas possible de les éliminer complètement. Le sel d'étain et l'acide acétique glacial donnent un leucodérivé, soluble dans les alcalis, et se réoxydant rapidement à l'air. En chauffant le bleu pur immédiat avec du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique, en tube scellé à 130°, on obtient de la tétrachloroquinone.

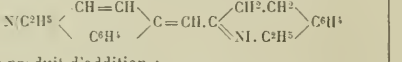
R.

CYANINE (Constitution des couleurs de), par **A. MIETHE** et **G. BOOK** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 2008).

Le rouge éthyle s'obtient par l'action d'un alcali sur un mélange de 2 molécules de quinoléine + iodure d'éthyle et de 1 molécule de quinaldine + iodure d'éthyle, en solution alcoolique. Ce colorant se combine avec 2 atomes d'iode pour former un composé très stable, difficilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais aisément soluble dans l'acétone en rouge foncé. Le produit d'addition ne possède aucune des propriétés d'un periodure : par exemple sa solution dans l'acétone ne colore pas en bleu l'amidon. Le rouge éthyle doit donc avoir pour formule :



et le produit d'addition :



L'action d'un alcali sur la solution alcoolique de la quinoléine + iodure d'éthyle ne donne rien : mais avec la quinaldine + iodure d'éthyle, il se forme un homologue du rouge éthyle, dont il diffère par sa nuance. Ses propriétés actiniques dans les plaques au bromure d'argent et gélatine sont moins accentuées. Le rouge éthyle est converti par l'action de 1 molécule de nitrate d'argent en nitrate correspondant, excellent sensibilisateur pour les plaques photographiques car il se voile moins que le rouge éthyle, et se dissout dans l'eau et l'alcool.

R.

BENZÈNE (Préparation du et de ses homologues au moyen du naphte russe, par **M. W.-N. OGLOBIN** (*Zeits. Farben und. Textil Chemie*, 1904, p. 293).

Le procédé de Nikiforoff consiste à soumettre le naphte ou les produits qui en dérivent à l'action de la chaleur, de 525° à 550°, à la pression ordinaire, puis à une température de 1 200°, sous une pression de 2 atmosphères. On peut aussi employer les résidus de naphte : pourtant, la préparation des composés aromatiques se fait plus facilement en partant du naphte brut, surtout celui de Grosnen, qui renferme principalement des naphtènes à facile ébullition.

Le principe de la décomposition successive est extrêmement original : elle produit une déshydrogénation complète des naphtènes, ces carbures stables du naphte russe, et leur transformation en composés aromatiques. La décomposition du naphte dans un four ou successivement dans deux fours, même sans pression, donne de moins bons résultats.

La première phase de la décomposition du naphte se fait dans des cornues en fonte, murées dans un four et chauffées à 525-550°. Les cornues sont munies de rigoles en fer, dans lesquelles coule le naphte, qui se décompose durant le trajet exécuté jusqu'à l'orifice de sortie des cornues. Toute une batterie de cornues est murée dans les fours. Chaque cornue se termine par un canal qui mène aux récipients, où tous les produits de décomposition des naphtènes, qui bouillent au-dessus de 200°, se condensent, tandis que les gaz et les vapeurs, qui ne se liquéfient pas à 200°, sont entraînés par un tuyau spécial dans un serpentin refroidi par l'eau.

Le goudron condensé dans les premiers récipients, dans la proportion de 35 %, a un poids spécifique de 0,910 à 0,937, et peut servir comme combustible ou être décomposé à nouveau dans les cornues. Dans les seconds récipients, les carbures se condensent en un liquide bouillant au-dessous de 200°, tandis que les gaz, environ 13 à 18 %, sont conduits par un tuyau dans un gazomètre ; on les emploie soit pour le chauffage, soit pour l'éclairage. Le liquide condensé dans les seconds récipients a été désigné par Nikiforoff sous les noms de *goudron utile*. Il représente 27 à 32 % du naphte employé et son poids spécifique est de 0,840 à 0,880. On le soumet à un second traitement dans les cornues, à une température variant de 700 à 1 200°, d'après sa constitution, sous une pression de 2 atmosphères.

Les gaz et les vapeurs qui s'échappent des cornues se rendent par une étroite ouverture dans le tuyau d'échappement : cette ouverture est ouverte et fermée périodiquement par une soupape, de manière à ce que la pression voulue s'établisse dans les cornues. Les gaz passent ensuite dans les premiers récipients, où ils se condensent en donnant la partie la plus lourde des produits de décomposition. Nikiforoff appelle cette partie *goudron aromatique*. Les gaz et les vapeurs non condensés passent par un serpentin et arrivent dans un deuxième réservoir, où les portions les plus légères se condensent, tandis que les gaz vont au gazomètre. La température de ce réservoir est maintenue à 150-200°.

Le goudron aromatique, provenant des deux récipients, a un poids spécifique de 0,990 à 0,932, à la température de 15°,5, et donne un rendement de 27 à 33 % du naphte brut employé. Les gaz provenant du goudron aromatique, par suite du traitement donné au goudron utile, représentent environ 15 % du naphte brut.

Le goudron aromatique, provenant des deux récipients, est soumis à la distillation fractionnée : la première fraction, bouillant à 120°, est recueillie à part et constitue le *benzène gris*. Les fractionnements suivants jusqu'à 160°, 180° et 200°, sont également recueillis à part et peuvent être décomposés sous pression de 2 atmosphères. Les fractionnements au delà de 200° sont employés pour la préparation de la naphtaline, de l'anthracène, etc.

Le benzène gris renferme, outre la benzine, des toluènes et des xylènes. On obtient un rendement d'environ 12 % en benzène gris. M. Zielinski a établi que la partie du goudron aromatique bouillant de 80° à 180° constitue 12,5 % du naphte employé. Les principaux éléments de cette partie sont le benzène (58 %) et le toluène (28 %). Ces hydrocarbures sont assez purs pour ne pas demander de traitement préalable avant la nitration.

Les essais personnels de M. Oglobin lui ont donné les résultats quantitatifs suivants : 275 kil. de naphte brut ont donné en goudron aromatique dans les seconds récipients, après la seconde décomposition, 106 k. 95, soit 38,87 %. La distillation de 105 kil. de goudron aromatique a donné :

Benzène.....	15 k. 13 ou 5,59 %	du naphte.	
Toluènes....	10 — 83 ou 4	—	—
Xylènes.....	5 — 72 ou 2,11	—	—

Le second fractionnement a fourni :

Benzène (pur).....	4,56 %
Toluènes.....	3,34 —
Xylènes.....	1,76 —
	9,66 %

De plus les premiers récipients de la cornue de la deuxième décomposition renfermaient une certaine quantité de goudron aromatique, qui donne à la distillation 2,21 % de benzène pur, de toluènes et xylènes. Le rendement total montait donc à 9,66 + 2,21 = 11,87 %.

D'après les évaluations de M. Kaschirin, on peut encore retirer du goudron aromatique 2 à 3 % de naphtaline et environ 1 % d'anthracène du poids du naphte mis en œuvre. L'absence d'acides, de bases, de phénols, etc., dans les hydrocarbures aromatiques, provenant du naphte russe, permet de se passer de l'emploi d'alcalis, d'acides, etc. D'après M. Zielinski, le benzène et les toluènes, dérivés du naphte russe, sont complètement exempts de thiophène et de ses homologues, les composés déhydro, tétrahydro.

M. Oglobin a constaté, en étudiant l'huile d'aniline et de toluidine provenant du naphte, qu'elle renferme les *o.*-, *p.*-, *m.*-toluidine. M. Zielinski affirme que, dans la fraction bouillant à 180°, il y a du *m.*-, et du *p.*-xylène, ainsi que des traces d'*o.*-xylène. Dans cette même fraction, il trouva aussi du pseudo-cumène et 2 % de naphtaline, qui avait probablement été entraînée par les vapeurs des hydrocarbures bouillant facilement. Il faut aussi noter les gaz servant au chauffage et à l'éclairage, la poix et le coke. La poix renferme de la naphtaline et de l'anthracène, qu'on peut séparer par distillation.

En comparant les rendements quantitatifs en benzène et homologues, du goudron de houille et du naphte russe, on trouve que l'avantage reste à ce dernier. L'absence d'acides, de bases, de phénols et autres impuretés rend toute purification superflue pour les hydrocarbures dérivés du naphte.

R.

TEINTURE

NOTES concernant le septième mémoire des recherches chimiques sur la teinture de M. E. Chevreul, par M. **J.-B. WECKERLIN** (*Ind. text.*, 1904, p. 348).

En essayant de rassembler les quatorze mémoires chimiques sur la teinture que nous a laissés M. Chevreul, j'ai constaté que le septième mémoire, qui doit être un travail considérable, puisque son auteur déclare y avoir travaillé pendant près d'un demi-siècle, n'a jamais été publié.

Il nous a donné quelques extraits qui nous font regretter d'autant plus l'ensemble de ce travail, qui doit être d'un intérêt capital pour la connaissance chimique du suint et de la fibre de laine.

Le sujet, depuis l'époque, a été traité par bon nombre de chimistes (nous aurons l'occasion, plus loin, d'en dire un mot), ce qui pourrait peut-être évoquer tout d'abord l'idée d'un manuscrit suranné et n'ayant plus aucun intérêt au point de vue de la science moderne. Qu'il me suffise, pour dissiper ces craintes, d'en donner le titre tel que M. Chevreul l'avait inscrit en tête d'un extrait imprimé dans le tome X des *Comptes Rendus des séances de l'Académie des sciences* du lundi 20 avril 1840 :

« Sur la composition immédiate de la laine. — Sur la théorie de son désuintage et sur quelques propriétés dérivées de sa composition immédiate qui peuvent avoir de l'influence dans les travaux industriels dont elle est l'objet. »

Le suint a été l'objet de recherches intéressantes et qui ont une portée industrielle considérable; l'analyse de la fibre de laine a également donné lieu à des communications nombreuses. Quant aux « rapports que ses propriétés dérivées de sa composition immédiate peuvent avoir dans les travaux industriels dont elle est l'objet », je crois que personne, depuis M. Chevreul, n'a été placé comme il l'était pour traiter un semblable sujet. En effet, en contact journalier avec la pratique de la teinture de la laine, il pouvait faire des rapprochements entre la théorie et la pratique que la majeure partie de nos chimistes, s'occupant de chimie scientifique, telle que des analyses organiques aussi compliquées que celles du suint et de la fibre de la laine, ne peuvent plus faire aujourd'hui.

Le mal est probablement encore réparable, et je serais heureux si, à l'aide de ces notes, il était possible de remettre la main sur un des travaux les plus considérables du père de la teinture. L'Imprimerie nationale, qui nous a déjà donné deux belles éditions des travaux de Chevreul (1), ne reculera certainement pas devant le sacrifice nécessaire pour tirer de l'oubli ce travail d'un demi-siècle et rendre cet honneur posthume à la mémoire et au génie d'un de nos plus grands savants, qui, lui-même, semblait attacher le plus grand intérêt à la publication de ce manuscrit, comme nous allons le voir dans la suite.

Voici comment j'ai été amené à faire cette constatation : à la suite du sixième mémoire qui se trouve dans le tome XXIII des *Mémoires de l'Académie des sciences* se trouve cette note : « Septième mémoire : Malgré mon désir de publier ce mémoire avant les huitième, neuvième ou dixième, je suis dans la nécessité d'en ajourner la publication, le temps ne m'ayant pas permis d'y joindre les additions que j'ai jugées nécessaires depuis la lecture que j'en ai faite à l'Académie. » (Cette déclaration a été faite à la séance du 23 novembre 1846.) La lecture du septième mémoire, dont parle M. Chevreul, a été faite à la séance du lundi 20 avril 1840, et imprimé dans le tome X des *Comptes Rendus*. Comme l'indique Chevreul, ce mémoire est encore incomplet, c'est un exposé d'un travail qui demande à être développé. Du reste, il ne semble même pas avoir été imprimé tel que l'auteur l'avait lu, car le titre porte : Extrait, par l'auteur. Nous avons déjà donné le titre complet plus haut ; il ne nous reste plus qu'à dire que cet extrait, très succinct, tient sur neuf pages environ. Il est cependant possible qu'à ce moment l'ouvrage de Chevreul n'avait point encore acquis l'importance que nous allons lui trouver dans la suite. Il revient sur le même sujet à plusieurs reprises jusqu'en 1866. A la séance du 26 septembre 1857 (2), il pose les bases de l'analyse organique immédiate, et, en appliquant sa méthode au suint, il parvint à en séparer vingt-neuf corps composés différents. La tâche était ardue, et il a fallu la persévérance, l'habileté et la méthode de travail d'un Chevreul pour arriver à mener à bonne fin une analyse aussi gigantesque pour l'époque.

Tous ceux qui se sont occupés après lui de la composition du suint ont cité ces extraits et ces notes, et ont exprimé leur admiration pour la grande précision de cette analyse organique pleine de difficultés à l'époque où elle fut faite. M. A. Buisine, dans sa remarquable thèse : *Recherches sur la composition chimique du suint du mouton*, rend un hommage

(1) *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, 1881, et *Loi du contraste simultané des couleurs*, 1882.

(2) Tome XXXXIV, page 889 des *Comptes rendus*.

respectueux au travail de l'éminent chimiste, et il cite une phrase de Chevreul qui caractérise nettement la nature de ce grand travail :

« Jamais, dans ma carrière chimique de 54 ans, tant d'obstacles n'ont hérissé la route que je voulais parcourir (1). » Nous citons pour mémoire les principaux chimistes qui, après Chevreul, se sont occupés du suint du mouton et de son utilisation :

Evrard, de Douai, 1847; Maumené et Rogelet, de Reims, 1859; Sauvage, en 1864; Havez P., en 1865; Vohl, 1867; Hartmann, 1868; O. Brame, Liebreille, Reille et Ullricht, Märcker et Schulze, Donath et Margosches, etc., etc., sans oublier la remarquable thèse de M. A. Buisine, de 1887, dont nous avons déjà parlé.

Pour retrouver de nouvelles communications au sujet du septième mémoire de M. Chevreul, nous sommes obligés de nous reporter à l'année 1870, époque à laquelle ce travail semble être à peu près terminé. Le 19 septembre, M. Chevreul demande à ses confrères qu'ils veuillent bien lui accorder la faculté de commencer l'impression d'un ouvrage sur la laine, comprenant l'examen du suint et l'étude des propriétés de sa matière filamenteuse purifiée. Le rapporteur dit : « L'origine de ce travail remonte à l'année 1838, et, depuis quarante-deux ans, il s'en est occupé d'une manière pour ainsi dire continue, comme le témoignent les communications de plusieurs de ses recherches qu'il a faites déjà à l'Académie.

« Cet ouvrage est le produit de toutes les recherches de M. Chevreul sur l'analyse organique immédiate appliquée à l'examen du suint. Il examine la laine au point de vue physique, chimique et physiologique, puis au point de vue de l'économie des arts, dont elle est la matière première. Ce qui détermine M. Chevreul à demander l'impression immédiate de celles de ses recherches qui sont terminées, c'est que son laboratoire des Gobelins sera probablement exposé aux premières bombes prussiennes, et il se reprocherait de n'avoir pas prévenu la destruction d'un travail dont la publication peut avoir quelque utilité pour la science et l'industrie, à cause des faits nombreux qu'il embrasse et du temps qu'il a consacré à lutter contre les difficultés qu'aucune de ses autres recherches ne lui a présentées. »

La demande de M. Chevreul, accueillie à l'unanimité par l'Académie, a dû, conformément au règlement, être renvoyée à l'examen de la commission administrative.

Finalement, en 1871, intervint la décision que le volume XXXIXe des Mémoires serait *entièrement* consacré à cette publication.

Un volume entier de 500 à 600 pages! On peut juger de l'importance du travail.

A la séance du lundi 6 février 1871 (2), M. Chevreul dit : « L'Académie se rappellera peut-être qu'elle a bien voulu consacrer le XXXIXe volume de ses Mémoires à mes recherches sur le suint commencées depuis plus de quarante-cinq ans. J'ai la satisfaction de lui en présenter les 100 premières pages imprimées, et, en la remerciant profondément de la faveur qu'elle m'a faite, je lui apprendrai que si, heureusement, toutes mes craintes sur le bombardement des Gobelins n'ont point été réalisées, c'est par l'effet du hasard, car un obus a éclaté dans l'atelier de teinture, au-dessous même de mon laboratoire, et n'a causé que des dégâts matériels; M. Vaillant, teinturier, et Mme Vaillant, qui se trouvaient dans le couloir des fourneaux au moment de l'explosion de l'obus, n'ont point été atteints; un éclat suivant la diagonale de la cour a frappé l'entrée de l'ambulance établie par les personnes attachées aux Gobelins, sans causer d'accident. Enfin plusieurs obus ont passé sans éclater au-dessus du bâtiment où se trouve mon laboratoire, et j'ai été heureux, après ces circonstances, en y rentrant, de trouver toutes choses dans l'état où je les avais laissées. »

A la séance du lundi 29 mai 1871, nous enregistrons une déclaration de M. Chevreul, directeur des teintures des manufactures des Gobelins et de la Savonnerie à Beauvais :

« Il ne s'est trouvé aucune autorité aux Gobelins lorsque le feu y a été mis... La perte vraiment désastreuse est la collection des tapisseries depuis Louis XIV jusqu'à nos jours.

« ... C'est au courage de tous les employés des Gobelins et des honnêtes gens du quartier, hommes, femmes et enfants, qu'on est redevable de la conservation des bâtiments qui ont échappé à l'incendie, et si, dans un tel désastre, il m'est permis de dire un mot, on me le pardonnera en faveur du sentiment de reconnaissance qui me le dicte : c'est que, sans ce courage, sans ce zèle, les Gobelins n'existeraient plus, et dès lors *auraient disparu les produits de mes recherches sur la laine et le suint, auxquelles je me livre depuis bientôt un demi-siècle*...

« Cent pages seulement de ces recherches sont imprimées dans le XXXIXe volume de ses Mémoires, que l'Académie a bien voulu mettre à ma disposition. »

Dans les *Comptes Rendus* du 8 janvier 1872, nous retrouvons enfin une dernière communication au sujet du Mémoire sur la laine :

« ... Car leur point de départ est une analyse des cheveux, par Vauquelin, à laquelle je coopérai en 1805 avec M. Cabal, qui, devenu général dans la guerre de l'indépendance de l'Amérique espagnole, fut fusillé en 1813 par le général Morillo... Mes recherches sur la laine et le suint composèrent la première partie du XXXIXe volume des *Mémoires de l'Académie* ; cent pages sont imprimées. »

Le XXXIXe volume des *Mémoires de l'Académie*, publié en 1877, ne contient pas la publication de ce travail, ni même les cent premières pages, *imprimées*, dont parle Chevreul à plusieurs reprises (1).

A partir de 1872, on n'apprend plus rien sur le sort du Mémoire de M. Chevreul. Il n'a pas été publié dans les *Mémoires de l'Académie*, ni ailleurs. Pensant que le manuscrit se trouverait peut-être à la bibliothèque des Gobelins, je priai, lors d'une visite, M. David (2) de bien vouloir faire des recherches à ce sujet; il ne s'est pas trouvé dans cette bibliothèque.

M. David, fort obligeamment, me mit en rapport avec M. G. Malloizel, bibliothécaire au Muséum d'histoire naturelle et auteur d'une bibliographie des « œuvres scientifiques de Chevreul ». Les recherches à la bibliothèque du Muséum ne furent pas plus heureuses. M. Malloizel pense que ce

(1) *Comptes rendus*, 1857, tome XXXXIV, page 889.
(2) *Comptes rendus*, 1871.

(1) Le volume 39 des *Mémoires de l'Académie* contient : Résumé d'une histoire de la matière, depuis les philosophes grecs jusqu'à Lavoisier inclusivement, par E. Chevreul.

(2) Chimiste aux Gobelins, élève et successeur de M. Chevreul.

manuscrit devrait se trouver à la bibliothèque de l'Institut.

Je n'ai pas eu l'occasion, jusqu'à ce jour, de faire des recherches dans cette bibliothèque ; mais il me semble qu'il sera facile de retrouver ce dossier (qui doit être fort volumineux) parmi les manuscrits laissés par M. Chevreul.

Un mot encore pour terminer : la question s'impose, après la lecture de tous les extraits des *Mémoires de l'Académie* et des *Comptes Rendus* que je viens de citer : Pourquoi l'impression de ce grand travail n'a-t-elle pas été faite ou continuée? L'Académie a-t-elle reculé devant la dépense? Je veux bien supposer que non ; cependant, une fois déjà, l'illustre assemblée semblait reprocher tacitement à M. Chevreul la dépense assez forte qu'avait nécessitée l'impression d'un de ses travaux ; citons plutôt ses propres paroles : « Je ne dirai pas : « L'Académie se rappelle », quand j'ai la certitude qu'elle ne se rappelle pas ; le fait est que le XXXIIIe volume de ses Mémoires se compose uniquement de mes recherches sur un moyen de définir et de nommer les couleurs d'après une méthode précise et expérimentale. Deux de mes confrères ont bien voulu citer ce moyen comme leur ayant été utile, M. Boussingault d'abord, et M. Charles Sainte-Claire Deville ensuite ; quoi qu'il en soit, le livre n'a pas fait fortune en France : c'est donc un événement heureux pour l'auteur qu'une occasion se présente de venir dire à l'Académie que, si elle s'est mise en frais pour cette publication et l'*Atlas* de M. Digeon qui l'accompagne, cette dépense n'a pas été considérée à l'étranger comme inutile (1). »

Il y a du sarcasme dans cette phrase de Chevreul, mais surtout beaucoup d'amertume. Ne méritons pas un reproche semblable et tâchons de retrouver le travail du grand maître. Mettons-le au grand jour ; industriels et hommes de sciences y trouveront certainement une foule de précieuses indications ; mais ne fût-ce même qu'au point de vue rétrospectif, cette publication est indispensable.

COLORANTS A MORDANTS (Nouveaux rapports entre les et les mordants, par MM. **R. MOEHLAU** et **F. STEIMMIG** (*Zeits. farben und Textil-Industrie*, 1904, p. 273).

Les recherches personnelles des auteurs les ont conduits aux conclusions suivantes :

1° Dans la teinture sur coton d'un colorant à mordant, le remplacement de la chaux par d'autres oxydes du groupe de la chaux est possible, mais exerce une influence profonde sur l'intensité et la solidité de la nuance ;

2° Dans la teinture sur laine d'un colorant à mordant, la présence d'un mordant double (sesquioxyde et protoxyde) est indispensable.

Teinture sur coton.

Le coton en écheveaux, destiné à être mordancé en alumine, chrome et fer (sesquioxydes avec addition de chaux, strontiane, baryte et magnésie (protoxydes), était passé en acide chlorhydrique étendu, pour le débarrasser de la chaux, et mordancé avec du sulfate basique d'alumine, du pyrolignite de fer, ou avec le mordant de chrome alcalin, à la manière ordinaire. Le coton, avant et après le mordançage, était lavé à l'eau distillée ; le bain de teinture était aussi monté à l'eau distillée.

(1) *Comptes rendus*, 1872, page 294.

Pour chaque teinture, on employait un écheveau de coton pesant 10 gr. et 10 % d'alizarine en pâte du commerce à 20 %. Les protoxydes étaient introduits sous forme d'acétates, et à la dose de 5 % du poids du coton.

Pour vérifier si les dérivés de l'alizarine se comportent comme elle, on fit aussi des teintures sur alumine avec la flavopurpurine et l'orange d'alizarine (β-nitro-alizarine).

Après la teinture, on nettoyait : une partie de l'écheveau était traitée de 15 à 20 minutes à l'eau bouillante ; une autre partie était savonnée 20 minutes au bouillon, avec du savon neutre, à 2 gr. par litre d'eau.

Les résultats comparatifs des teintures sur coton avec alizarine flavopurpurine, orange d'alizarine, sur alumine et chaux, ou strontiane, baryte et magnésie sont les suivants :

1° Au point de vue de l'intensité vient en première ligne la laque d'alumine et de chaux, puis celle d'alumine et de strontiane, et en dernière ligne celles d'alumine et de magnésie ou de baryte ;

2° Au point de vue de la solidité vis-à-vis de l'eau bouillante et du savon bouillant vient en première ligne la laque d'alumine et de chaux. La laque d'alumine et de strontiane est un peu moins solide. Celles d'alumine et de baryte et de magnésie sont très peu solides.

Il y a lieu de remarquer la lenteur de la formation de la laque d'aluminium et de strontiane, qui ne se produit complètement qu'au bouillon. On peut conclure que : l'intensité et la solidité de la laque obtenue sur coton avec l'alumine et les éléments du groupe de la chaux diminuent à mesure que le poids moléculaire des protoxyoes, CaO, SrO, BaO, augmente.

La magnésie se distingue dans le groupe de la chaux comme un élément à part et conserve dans les phénomènes de teinture ce rôle spécial ; car, tandis que les laques qu'elle donne sont comparables à celles de la chaux au point de vue de l'intensité des nuances, elles se rapprochent de celles de la baryte au point de vue de la solidité.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux des essais de Persoz, H. Schlumberger et D. Kœchlin, qui considéraient les autres protoxydes comme équivalents à la chaux.

Les teintures avec l'alizarine du coton mordancé en fer ont montré que seule la chaux donne une nuance violette. La strontiane, le baryte et la magnésie donnent la même nuance brun rouge, qu'on obtient quand on teint sans l'intervention d'un protoxyde.

Au contraire, sur coton mordancé au chrome, la chaux, la strontiane, la baryte et la magnésie donnent le même rouge brun (grenat) foncé, qu'on obtient, mais plus pâle, sans le secours d'un protoxyde.

Teinture sur laine.

Le tissu de laine était pour ces essais nettoyé en le laissant séjourner quelques jours dans de l'acide chlorhydrique étendu froid, puis lavé à fond à l'eau distillée très chaude, et traité enfin par l'ammoniaque étendue, pour éliminer les dernières traces d'acide. Le mordançage se faisait alors d'après les méthodes connues en alumine, en fer ou en chrome, toujours à l'abri de la chaux.

Les teintures se faisaient avec 2 % d'alizarine à 20 %, d'une part en eau distillée et d'autre part

avec addition de 5 % d'acétate de chaux, de strontiane, de baryte ou de magnésie.

La teinture du mordant d'alumine en eau distillée est franchement jaune : ce n'est qu'une absorption mécanique du colorant par la laine. Il ne se forme de laque colorée véritable qu'en présence de la chaux : la strontiane donne un rouge jaune inégal et la baryte un jaune intense. La magnésie donne une nuance intermédiaire entre celles de la strontiane et de la baryte.

La teinture de la laine mordancée au fer nécessite, contrairement à l'opinion généralement accréditée, la présence d'un protoxyde, et ce n'est pas la chaux, mais bien la magnésie, qui donne un beau violet bien égal; la chaux favorise la formation d'une laque violette, mais celle-ci est inégale. La baryte donne une nuance brunâtre : la strontiane aussi, mais avec une tendance vers le violet. La teinture, sans l'adjonction d'un protoxyde, ressort en jaune-cuir foncé, qui prend par le savonnage une teinte rougeâtre.

Les résultats les plus intéressants sont donnés par le mordant de chrome, pour lequel on admettait que l'intervention d'un protoxyde est sans effet. En fait, il existe une différence énorme entre les teintures faites avec ou sans protoxyde. La laque simple de chrome et d'alizarine est rouge-brique brunâtre ; la laque double avec la chaux est rouge brun foncé ; la laque double de baryte est beaucoup plus claire que les précédentes, tandis que les laques doubles de strontiane et de magnésie ont des nuances intermédiaires. Le mordant de chrome se distingue donc des mordants de fer et d'alumine en ce qu'il donne sans protoxyde une belle laque, qui surpasse en beauté les laques doubles.

On voit donc que le remplacement de la chaux, dans les teintures en alizarine de la laine ou du coton mordancés en alumine ou en fer et de la laine mordancée en chrome, par les autres oxydes du groupe de la chaux ne peut se faire à volonté, car l'intensité et la solidité de la laque double diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire de ces oxydes, la magnésie occupant une place spéciale dans le système périodique des éléments.

La flavopurpurine, la nitroalizarine, le jaune d'alizarine A (trioxybenzophénone), le jaune d'alizarine GG (acide *m.*-nitro-aniline-azosalicylique) ne tirant sur alumine qu'en présence de chaux, la règle précédente semble générale pour les colorants à mordants.

R.

ÉPAISSISSANTS

NOUVEL ÉPAISSISSANT et succédané de l'albumine et de la viscose (*Oester. Wollen und Leinen Industrie*, 1904, p. 881).

Le nouveau corps, proposé par les Farbenfabriken d'Elberfeld, comme épaississant pour les couleurs et fixateurs des pigments insolubles, est une solution alcoolique des dérivés acétylés de la cellulose. Il n'a pas les inconvénients de l'albumine, qui pourrit facilement, donne de la dureté au tissu et ne fournit pas d'impression bien solide. Comme simples épaississants pour remplacer la gomme, l'adragante, l'amidon, etc..., les dérivés acétylés de la cellulose ont l'avantage de fixer les colorants par eux-mêmes, en se précipitant à l'état insoluble par le séchage sur la fibre, sans devenir durs pour cela.

Exemples de couleurs :

40 gr. blanc de zinc.
60 — solution alcool. à 5 % d'acétylcellulose.
20 — glycérine.
10 — acétone.

Imprimer, sécher, vaporiser 10 minutes, sans pression.

1 gr. violet méthyle.
16 — eau.
20 — acide acétique à 6° B.
60 — solution alcool. à 5 % d'acétylcellulose.

Chauffer jusqu'à dissolution complète, refroidir et remettre à 97 gr. avec de l'acide acétique.

3 gr. solution acétique de tannin (1 : 1).

Imprimer, sécher, vaporiser 10 à 20 minutes.

R.

BIBLIOGRAPHIE

ENCYCLOPÉDIE UNIVERSELLE DES INDUSTRIES TINCTORIALES ET DES INDUSTRIES ANNEXES, par M. JULES GARÇON. — **Sociétés industrielles d'Elbœuf, d'Amiens, de l'Est, de Flers, du nord de la France, de Reims, de Saint-Quentin, Société des ingénieurs civils, Société scientifique industrielle de Marseille** ; fascicules 33 à 41. 1 volume de 144 pages : 165 × 250.

M. Garçon, continuant la publication du gigantesque travail de son *Encyclopédie*, nous donne aujourd'hui le dépouillement des Bulletins d'un certain nombre de Sociétés françaises : les petits morceaux après les gros. Et cependant, il y a des choses intéressantes dans ces petits morceaux et que l'on ne s'attendait pas à y trouver, et surtout que l'on n'aurait pas été y chercher. C'est là l'immense service que nous rend M. Garçon ; aussi ne saurait-on trop appeler l'attention des intéressés sur cette œuvre unique et d'un si grand intérêt. Au fur et à mesure de sa publication on se rend mieux compte de son utilité, et certainement les industriels avisés, souscripteurs de l'*Encyclopédie*, se féliciteront eux-mêmes d'avoir concouru à l'édification de ce monument bibliographique, source inestimable de renseignements.

Quant à ceux qui n'ont pas encore souscrit, qu'ils se hâtent ; le tirage des volumes de l'*Encyclopédie* est limité ; et une fois épuisé ce sera fini. On ne réimprimera pas de sitôt une œuvre d'une telle envergure.

M. Garçon nous promet bientôt une partie du fascicule relatif aux brevets français depuis 1791 ; son intérêt en sera des plus vifs, et nous l'attendons avec curiosité.

LÉON LEFÈVRE.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 95. — Tome VIII — 1er novembre 1904

L'INDIGO MONOBROMÉ EN TEINTURE ET IMPRESSION (1)

Par M. Antonio SANSONE.

La littérature scientifique et industrielle relative aux industries tinctoriales contient un grand nombre de travaux publiés sur l'indigo, ou mieux l'indigotine, naturelle ou synthétique. Plusieurs chimistes se sont aussi occupés de ce colorant au point de vue des meilleures méthodes de dosage ou d'analyse des produits naturels ou artificiels.

Le bleu à l'indigotine a donc attiré, attire et attirera toujours l'attention des coloristes et des industriels, et il ne tombera pas facilement dans l'oubli malgré le grand nombre de colorants concurrents qui cherchent à le détrôner de sa position. Sans doute, il a été remplacé, dans quelques emplois, par d'autres produits, ou meilleur marché ou de plus facile application; mais je crois que l'indigotine gardera toujours une position importante en teinture en général.

Maintenant, on pourrait se demander pourquoi, l'indigo étant connu depuis des siècles, c'est seulement tout récemment que le coloriste Kurz a étudié et trouvé la combinaison de l'indigotine avec le tannin.

On pourrait aussi se demander pourquoi, lorsque tant de chimistes se sont occupés depuis bien des années, de traiter les différents produits chimiques organiques ou matières colorantes par le brome, c'est seulement en ces derniers temps, que Rathjen a étudié et breveté la production de l'indigo monobromé de l'indigotine, et que les grandes fabriques de couleur se sont occupées seulement dans ces dernières années de l'étude industrielle de ces dérivés bromés et chlorés et des halogènes en général de l'indigotine.

Ceci est d'autant plus curieux que ces nouveaux produits peuvent s'obtenir avec l'indigo naturel ou avec le colorant synthétique.

Ces produits bromés sont des nouvelles matières colorantes très intéressantes, car elles possèdent, dans certaines conditions, plus de solidité que l'indigo lui-même, dont elles dérivent.

(1) Voir *R. G. M. C.*, n° 94, octobre 1904, p. 305.

M'étant occupé depuis plusieurs mois de la question de l'application du produit monobromé que je dois à l'obligeance de son inventeur, M. le Dr A. Rathjen d'Ottensen à Hambourg, je crois utile de donner quelques détails sur ce produit que je considère comme ayant un grand intérêt.

En laissant entièrement de côté l'application de l'indigo monobromé pour la teinture de la laine, et spécialement pour la laine employée dans la fabrication des draps militaires, pour lequel emploi le produit donne, d'après des études faites par d'autres chimistes, d'excellents résultats, et dont cependant je n'ai pas eu occasion de m'occuper, je limiterai mes observations exclusivement ici à l'application du produit pour la teinture et l'impression du coton.

Comme on aurait pu le prévoir, ce sont les mêmes méthodes d'application de l'indigotine qui sont à employer pour l'indigotine monobromée; cependant il faut y apporter quelques modifications; car en employant exactement, les mêmes recettes sous les mêmes conditions on n'obtiendrait certes pas les résultats voulus.

C'est naturellement la préparation de la cuve qui, comme pour l'indigo, est nécessaire pour la teinture du coton en flottes ou en pièces. Cependant les méthodes ordinaires de préparation de cuve, soit au sulfate de fer et à la chaux, soit au zinc et à la chaux, ne donnent pas de bons résultats.

Dans mes propres essais, je m'en suis tenu exclusivement à la préparation rapide d'une cuve à l'hydrosulfite, comme suit :

50 gr. indigo monobromé mélangé avec
100 — de poudre de zinc.

avec très peu d'eau pour délayer le tout en une bouillie pas trop épaisse; puis ajouter :

200 c.c. de solution de bisulfite de soude à 32-35° B. plus ou moins.
300 à 500 c.c. eau froide,

mélanger le tout de manière que les deux

poudres soient bien mouillées et bien en contact avec la solution de bisulfite.

Laisser en repos 1/2 heure en agitant cependant de temps en temps.

Puis ajouter en une fois :

100 gr. de soude caustique solide en morceaux contenant presque 70 % Na^2O.

En ajoutant cette soude caustique en morceaux, par la chaleur qu'elle développe en se dissolvant, le mélange s'échauffe peu à peu et la réduction se fait rapidement.

Pendant que la soude caustique se dissout, on ajoute, de temps en temps, 1/2 litre d'eau froide à la fois, ayant soin d'une part de modérer la réaction, sans toutefois refroidir trop le mélange.

La réduction se fait dans l'espace d'une heure, et on ajoute de l'eau pour porter le tout à 12 ou 15 litres, ou même plus, selon la concentration de la cuve qu'on désire.

Une série d'essais répétés en petit m'ont toujours donné, par cette recette, une petite cuve de presque 16 ou 17 litres contenant 50 gr. d'indigo monobromé ; la cuve est très bien réduite, se garde bien pendant plusieurs jours et même quelques semaines et donne de très bons résultats pour la teinture du filé de coton et aussi pour le tissu. Pour ce dernier, on teint en cuve et on exprime à la sortie en passant au milieu de deux cylindres presseurs, comme on fait du reste dans bien des cas en grand, et on passe plusieurs fois pour obtenir la nuance voulue.

Le bleu qu'on obtient par cette méthode sur coton est plus beau et plus vif que celui obtenu avec l'indigo synthétique ; il a un ton plus rougeâtre et constitue certainement un bleu supérieur en beauté.

Des essais un peu plus en grands que j'ai faits en préparant une cuve avec :

500 gr. d'indigo monobromé,
1000 — de poudre de zinc,
2 lit. de bisulfite de soude 30-32° B.,
500 gr. de soude caustique solide en morceaux,

en portant le tout à un peu plus de 100 litres dans un fût en bois, m'ont donné d'excellents résultats pour la teinture du coton en flotte. La seule objection à faire à ce procédé, qui a été essayé dans une petite teinturerie qui teint presque exclusivement l'indigo, c'est que les ouvriers se plaignent que la soude caustique attaque assez fortement la peau. Cependant on peut facilement remplacer la soude caustique par de la chaux.

Mais la préparation de la cuve avec la soude caustique est si avantageuse qu'il serait très facile, du reste, d'employer des moyens mécaniques de teinture, car il existe déjà des machines pour la teinture en flotte en indigo, où les ouvriers n'ont pas du tout à toucher le filé.

Pour la teinture en pièces, la présence de la soude caustique dans la cuve n'a aucune objection, puisqu'on est si habitué maintenant au maniement de la soude caustique, par exemple, pour le mercerisage, qu'elle ne forme plus une objection pour les procédés.

Chose curieuse, cette même méthode de préparation de la cuve à l'indigo monobromé ne m'a pas donné de bons résultats avec l'indigo synthétique ; la réduction n'est jamais si rapide ni si parfaite, et la cuve ne se garde pas si bien et a toujours un aspect plus ou moins noirâtre, tandis qu'avec le monobromé j'obtiens toujours et sans difficulté une cuve à l'apparence jaune clair très bien réduite. Mais j'ajouterai : trop bien réduite, car en grand on pourra diminuer très largement la quantité du réducteur et certainement aussi de la soude caustique, qui, dans ma recette, est en excès

Cependant, dans un essai fait avec la moitié de la soude caustique indiquée plus haut, la teinture ne se faisait pas ni aussi facilement ni aussi bien.

La cuve se laisse bien travailler et se laisse rafraichir par l'addition d'une nouvelle quantité de cuve-mère préparée dans les mêmes proportions

Après teinture, on laisse naturellement oxyder le bleu à l'air, puis on lave, on passe en bain acide, on lave et sèche ; le bleu, qui au sortir de la cuve a quelquefois l'apparence un peu terne, devient très vif après le passage en acide.

Comme je l'ai déjà mentionné, les tons bleus qu'on obtient avec l'indigo monobromé sont plus beaux, plus vifs et plus rougeâtres ; ils sont plus solides au frottement, et on prétend qu'ils sont aussi plus solides à la lumière que ceux obtenus avec l'indigo. Je ne puis pas corroborer ce fait d'une solidité plus grande à la lumière, car plusieurs essais d'exposition de filé ou tissu de coton teints en indigo synthétique et en indigo monobromé m'ont donné des résultats peu concluants, et même je dois dire que, dans les nuances claires, le monobromé s'est montré moins solide à la lumière.

Ce que je puis cependant affirmer, c'est que le monobromé donne des nuances plus solides au chlore et au procédé de blanchiment en général. En effet, plusieurs essais de filé teint en indigo et en monobromé et puis tissé avec du filé blanc ont montré qu'en traitant les pièces par le procédé de blanchiment en grand le monobromé résistait mieux.

Ce fait, du reste, s'accorde avec l'observation que le bleu monobromé teint sur tissu se laisse plus difficilement ronger que le bleu à l'indigotine ordinaire ; ce dernier résiste moins aux procédés d'oxydation.

Dans tous les cas, il est certain qu'en fait de beauté de nuance le monobromé est supérieur au bleu indigo ordinaire.

Il est pourtant intéressant de noter que l'addition d'un atome de brome dans la molécule de l'indigotine est capable d'apporter un tel

changement dans la beauté des nuances et dans la résistance au chlore et aux procédés de rongeant.

Nous étions toujours habitués à considérer le bleu indigo comme le colorant solide par excellence, et voilà qu'avec ce même produit nous obtenons une solidité encore supérieure par un simple traitement au brome.

Ayant parlé dans cet article des produits monobromés principalement pour la teinture du coton en général et du filé, je m'occuperai, dans un autre article, de l'application dans l'impression soit directe, soit par rongeant, application qui donne des résultats très intéressants.

A. SANTONE,
Professeur de chimie de la teinture au Rº Instituto Tecnico, à Bergamo (Italie).

Bergamo, octobre 1904.

BLANCHIMENT CONTINU ET AU LARGE DES TISSUS DE COTON (1)

Par M. MUNTADAS Y ROVIRA.

J'ai déjà expliqué sommairement, dans un précédent article (cette *Revue*, nº 90, juin 1904), que j'avais réussi à obtenir la marche toujours dans le même sens d'un tissu qui, d'autre part, doit rester toujours enroulé dans une longueur constante.

Je vais développer mes explications premières pour faire bien comprendre combien manquent de fondement les critiques contre ce rare enroulage.

Je commencerai par indiquer l'enroulage alternatif bien connu de tout le monde (fig. I et II), mais j'appelle l'attention de mes lecteurs sur les circonférences pointillées tracées dans ces figures. Elles partagent les paquets de tissu en deux morceaux de même poids chacun.

Or, d'autre part, à cause du mouvement alternatif, la moitié extérieure du rouleau A (fig. I viendra à être placée dans la moitié intérieure du rouleau B, et la moitié extérieure du rouleau B (fig. II) viendra se placer dans la moitié extérieure du rouleau A. Donc le traitement d'une partie quelconque du tissu est pratiquement le même ; que ce soit dans le passage dans les foulards et les jiggers, même pour la teinture des couleurs les plus délicates, que ce soit dans le blanchiment dans l'appareil Jackson, où on emploie cette disposition, le résultat obtenu est absolument égal et donne satisfaction.

Examinons à présent l'enroulage continu.

Dans la figure III, les lignes pointillées m, n, n' indiquent les premières positions du tissu au commencement de l'entourage et les lignes p, q indiquent la position de deux brins du tissu quand l'enroulage est complet. Dans ce cas, il faut changer de place le rouleau, comme on le voit dans la figure IV, dans laquelle les lignes r, s indiquent les positions du tissu au moment où commence à s'enrouler le rouleau de gauche. Le rouleau de droite qui maintenant se déroule donne un pli S au rouleau de gauche qui s'enroule, et l'autre pli t sort à l'extérieur, selon la direction de la flèche ➙ : de cette façon et changeant de face respectivement les rouleaux, quand le rouleau de droite est complètement déroulé, celui de gauche est complètement enroulé, on obtiendra toujours extérieurement aux rouleaux R, R' la marche dans le même sens.

Dans la figure V, on voit le déroulement complet du rouleau de droite : la position r, où les deux plis se sont convertis en un seul pli, indique précisément le moment où doit se faire le changement d'enroulement.

La figure IV est parfaitement assimilable à la figure I, en ce qui concerne le pli qui va d'un rouleau à l'autre, et la figure V est aussi parfaitement assimilable à la figure II, et dans ces figures on voit, comme dans l'enroulage des figures I et II, que toute partie de tissu qui est placée dans la partie intérieure d'un rouleau est nécessairement placée dans la partie extérieure du rouleau suivant.

On voit donc que, dans mon appareil à triple effet reproduit dans le numéro de juin de cette *Revue*, toute partie du tissu aura passé trois fois à l'extérieur et trois fois à l'intérieur des rouleaux.

Considérons, maintenant, le renouvellement de la lessive dans mon appareil, relativement à l'appareil de Jackson. Dans l'appareil Jackson, auquel sont parfaitement applicables les figures I, II, VI, tout pli qui passe d'un rouleau à l'autre est arrosé avec de la lessive qui tombe de la partie inférieure sous forme de pluie.

Dans la figure IV, qui indique la marche du tissu dans mon appareil, le pli r, qui, venant de l'extérieur du système, s'enroule sur le rouleau de gauche, a été imprégné de lessive, moyennant immersion en plein bain, comme on peut le voir dans les plans de mon appareil.

Quand le pli S qui provient du rouleau de droite, vient à être enroulé sur le rouleau de gauche, pendant son passage d'un rouleau à l'autre, il pourrait être arrosé par la lessive tombant en pluie de la partie supérieure, mais ce n'est pas nécessaire. Donc, comme le pli r sortant du plein bain emporte avec lui une

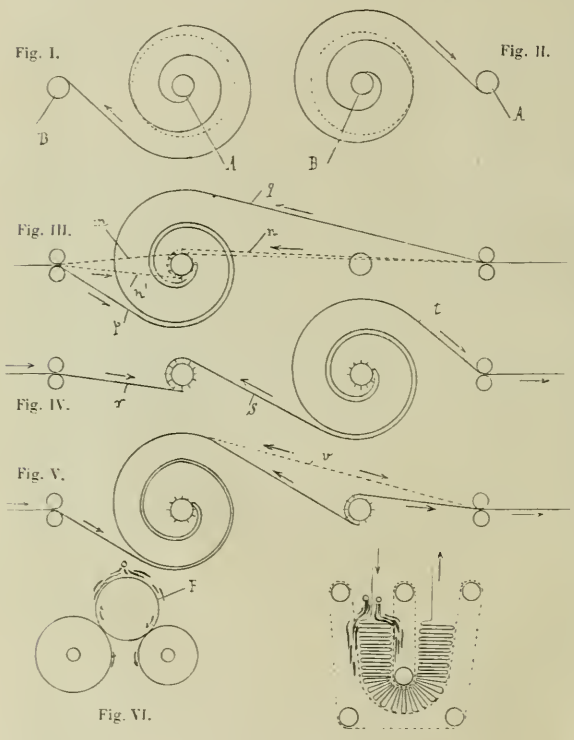
(1) Voir *R. G. M. C.*, nº 90, p. 61 ; nº 92, p. 227 ; nº 94, p. 289.

très grande quantité du liquide, l'excès de ce liquide vient à imprégner aussi le pli S provenant du rouleau de droite qui se déroule. On voit donc que dans chaque chambre d'enroulage il y a deux imprégnations pour le tissu.

Dans mon appareil à double chambre d'enroulage (appareil à double effet de lessive), on obtiendra donc quatre imprégnations, dont deux sont faites avec de la lessive de pureté croissante, et, dans l'appareil à triple effet, c'est-à-dire à trois chambres, on obtient six imprégnations dont trois sont faites avec de la lessive de pureté croissante.

Entre chacune des chambres, on dispose un système d'immersion, suivie d'un très énergique exprimage, pour éliminer la lessive qui a réagi dans la chambre antérieure, moyen de procéder auquel n'est pas comparable la circulation la plus active des appareils autoclaves, même en supposant une homogénéité parfaite dans la masse des tissus et dans l'écoulement de la lessive, chose qui, d'autre part, laisse toujours à désirer.

Dans l'appareil Jackson, les rouleaux de tissu pèsent 350 k., et la longueur moyenne est de 4000 m. (7 k. 5 par 100 m.). La vitesse du tissu dans l'intérieur de la machine ne dépassera pas en moyenne 6000 m. à l'heure, c'est-à-dire que pendant toute la durée de la cuisson, qui est de deux heures, on obtiendra $6000 \times 2 : 4000 = 3$ fois, c'est-à-dire trois passages du brin du tissu d'un rouleau à l'autre, ce qui veut dire que, pendant toute la durée de la cuisson, le tissu sera arrosé trois fois avec la lessive.



Appareil pour le blanchiment continu et au large des tissus de coton.

En ce qui concerne l'appareil de la figure VII, il faut tenir compte que, étant donnée sa disposition, quoique la lessive tombe sous forme de pluie sur le tissu, elle doit se déverser complètement par les côtés, comme on le voit dans cette figure. Si, dans les appareils autoclaves, et malgré un fort entassement du tissu contre les parois latérales, il est impossible d'empêcher l'écoulement de la lessive le long de ces parois, on comprend que dans l'appareil considéré, dans lequel il n'y a rien qui puisse l'arrêter, elle doit prendre de préférence cette route, rendant inutile l'effet de cette circulation.

D'autre part, la compression qui s'opère dans la formation des rouleaux par contact, dans mon appareil, non seulement n'est pas mauvaise, comme l'affirme M. Mathesius, mais, au contraire, elle est favorable et nécessaire pour bien former ces rouleaux, et elle existe aussi dans l'appareil de Jackson, dans lequel, entre les deux rouleaux du tissu, on a placé un fort rouleau en fer F (fig. VI), qui est toujours en contact avec ces deux rouleaux. Moi aussi, j'ai adopté cette disposition de l'enroulage avec pression en la préférant à l'enroulage sans pression que j'avais breveté en précisant ainsi son but.

Les affirmations d'infériorité de mon appareil par rapport aux autres et l'incompatibilité qu'il y aurait entre mon appareil et celui de Jackson ne pouvaient provenir que de l'ignorance de la nature de mon enroulage.

RECHERCHES SUR LES ROSANILINES

Par M. Jules SCHMIDLIN.

NOMENCLATURE DES ROSANILINES (1)

Pour les rosanilines il manquait jusqu'à présent une nomenclature précise et M. Baeyer, après avoir trouvé les vraies bases colorées, vient de créer une nomenclature scientifique (2). Choisissant comme point de départ le terme *fuchsonimine* pour la base anhydre de l'aminotriphénylcarbinol, ce système arrive pour les vraies matières colorantes telles que le chlorhydrate de rosaniline au terme un peu plus compliqué : *Chlorure de diaminométhylfuchsonimonium*. Quoique cette nomenclature nouvelle doive rendre certainement des services, on ne peut guère admettre qu'elle remplacera les noms historiques. A côté du nom *chlorure de diaminométhylfuchsonimonium*, on emploiera sûrement encore le terme historique de *chlorhydrate de rosaniline*.

Bien qu'inexacts, il faut admettre que les noms anciens existeront encore à côté des autres et, au lieu de les remplacer, on peut conserver le terme *rosaniline*, introduit par A.-W. Hofmann, en apportant quelques modifications qui rendent l'ancienne nomenclature parfaitement exacte.

Comme base de nomenclature, soit la *pararosaniline*. Je me permets de supprimer la syllabe *para* qui, aujourd'hui, a perdu sa signification et j'appellerai cette substance simplement *rosaniline*. Par suite son premier homologue, anciennement appelé *rosaniline*, devient *rosamonotoluidine*, et les bases des fuchsines en C^{21} et C^{22} (neufuchsine) s'appelleront *rosaditoluidine* et *rosatritoluidine*. De même on appellera les leucobases correspondantes *leucaniline*, *leucomono-*, *leucodi-* et *leucotritoluidine*.

Sous le nom de *chlorhydrate de rosaniline*, on a toujours compris la fuchsine, le sel coloré, et je n'hésite pas à rendre justice aux vraies bases colorées et anhydres qui maintenant sont connues, en leur attribuant le nom de *rosanilines*. Les carbinolbases hydrates, que l'on appelait à tort les *bases des rosanilines*, on les dénommera comme autrefois *rosanilinecarbinols*.

Je me servirai de cette nomenclature modifiée dans la Note suivante. Le petit tableau suivant servira pour une comparaison des différentes dénominations.

Carbinolbases.	Vraies bases colorées et anhydres renfermant le groupe iminé.	
Noms anciens.	Noms donnés par M. Baeyer.	Nomenclature modifiée.
Pararosaniline	Diaminofuchsonimine.	Rosaniline.
Rosaniline	Diaminométhylfuchsonimine.	Rosamonotoluidine.
Fuchsine C^{21}	Diaminodiméthylfuchsonimine.	Rosaditoluidine.
Neufuchsine	Diaminotriméthylfuchsonimine.	Rosatritoluidine.
Bleu d'aniline	Diphénylaminofuchsonphénylimine.	Triphénylrosaniline.
Violet cristallisé	Hexaphényldiaminofuchsonimine.	Hexaphénylrosaniline.

TÉTRAOXYCYCLOHEXANE-ROSANILINES, NOUVELLE SORTE DE DÉRIVÉS INCOLORES

Dans mes Notes antérieures (3), j'ai fait voir que les sels des rosanilines sont capables de fixer : soit 4 mol. de gaz chlorhydrique, soit 4 mol. d'ammoniaque, en se transformant en dérivés incolores de l'hexahydrobenzène que j'ai dénommés *tétrachlor-* et *tétramino-cyclohexane-rosanilines*. A ces deux catégories vient s'en ajouter une nouvelle, comprenant les tétraoxycyclohexane-rosanilines, formées par l'absorption de 4 mol. d'eau.

La formation de ces produits nouveaux repose sur une simple hydrolyse qu'éprouvent les sels de rosaniline en solution acide, et je montrerai, dans une prochaine Note, qu'elle est aussi la cause de la décoloration des solutions de fuchsines en présence d'un excès d'acide.

Les conditions de solubilité de ces corps et des sels des rosanilines ne permettent de préparer que quelques représentants, bien que leur existence soit générale pour toutes les rosanilines.

Ainsi les trichlorhydrates de rosaniline et rosamonotoluidine sont très peu solubles dans l'acide chlorhydrique chaud et ils cristallisent en sels noirs, fait constaté déjà par A.-W. Hofmann en 1862.

Tout au contraire, les sels de rosaditoluidine et rosatritoluidine sont extrêmement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et restent en solution après le refroidissement. Pendant un repos de 24 à 48 heures, par une hydrolyse, la liqueur rouge foncé s'est décolorée et transformée en une masse de cristaux qui, lavée à l'alcool et l'éther et séchée au vide, est parfaitement blanche.

Les propriétés de ces deux composés : le *trichlohydrate de tétraoxycyclohexane-rosaditoluidine* et le *trichlorhydrate de tétraoxycyclohexane-rosatritoluidine*, sont des plus intéressantes. Pour les analyses je renvoie au Mémoire détaillé.

Stables à la température ordinaire, les composés blancs perdent, à 50° C., 4 mol. d'eau et fournissent les trichlorhydrates noirs qui se dissolvent dans l'eau avec coloration rouge; chauffés à 100° C. on obtient les sels monacides de couleur verte, caractéristique pour les fuchsines.

Ces dérivés nouveaux sont extrêmement solubles dans l'eau; la solution concentrée, incolore d'abord, se dissocie lentement et donne un précipité abondant de fuchsine. A chaud la solution se dissocie et se colore instantanément. L'extrême solubilité de ces produits leur donne aussi une importance industrielle.

Le tribromhydrate et le carbinoltribromhydrate du violet hexaméthyle (1) fournissent, par exposi-

(1) *C. R. Acad. Sc.*, **139**, p. 504.

(2) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, **37**, 1904, p. 2856.

(3) *Comptes rendus*, **138**, 1904, p. 1508, 1615 et 1709.

(1) *Berichte deutsch. chem. Ges.*, **33**, 1900, p. 752.

tion à l'air humide, une poudre blanche : le *trichlorhydrate de tétraoxycyclohexane-rosaniline* hexaméthylé qui se dissout sans couleur dans l'eau froide; à chaud la dissolution devient violette.

Ces dérivés incolores fournissent la clef de la constitution des sels des rosanilines. Ils démontrent que ce sont des corps non saturés et le fait que la saturation se fait également avec un acide, une base ou un corps neutre, accuse un élément indifférent qui cause l'état de non saturation qui en l'espèce ne peut être que le carbone. Par fixation de 4 mol. HCl, NH^3, ou H^2O la molécule devient saturée, soit alors par huit groupes monovalents tels que H, Cl ou NH^2.H ou OH,H.

L'état non saturé du carbone étant représenté par doubles liaisons, ces huit groupes monovalents répondent à quatre doubles liaisons qui se défont facilement et qui sont par suite aliphatiques.

On arrive ainsi à la conclusion importante :

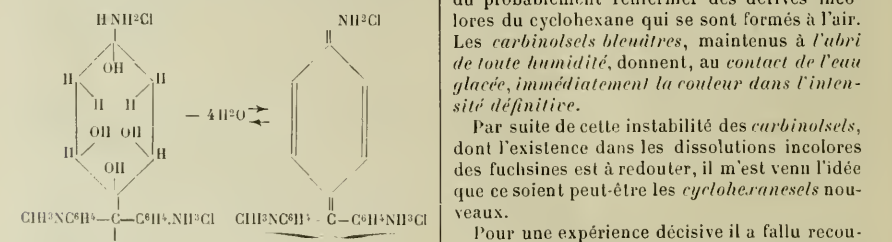
La molécule des sels des rosanilines renferme quatre doubles liaisons aliphatiques.

CARBINOLSELS ET CYCLOHEXANE-ROSANILINES, PHÉNOMÈNES DE DÉCOLORATION (1)

Ma dernière note (2) amène à la conclusion que la molécule des sels des rosanilines renferme *quatre doubles liaisons aliphatiques.*

Il en résulte que la formule de M. Rosenstiehl ne renfermant que des noyaux benzéniques et, par suite, seulement des doubles liaisons aromatiques, n'entre plus en question. Quant à la formule quinonique de MM. Fischer et Nietzki, elle a pu prévoir l'existence de ces cyclohexane-rosanilines et si cette formule n'existait pas encore il aurait fallu la créer maintenant.

L'expérience importante qui permet, en chauffant, de transformer les corps blancs en sels noirs par perte de 2 mol. d'eau est une preuve directe pour la constitution quinonique. De même, il semble inutile d'insister davantage sur les relations étroites entre la couleur et les doubles liaisons en vue de cette expérience :



Ensuite, j'ai étudié le *phénomène de décoloration* qu'éprouvent les fuchsines avec un excès d'acide minéral. M. Otto Fischer (1) le regarde comme un phénomène des ions, tandis que d'autres savants admettent la formation du carbinolsel hydraté et incolore. C'est une hypothèse énoncée, il y a déjà longtemps, par Lothar Meyer (2) et elle m'a servi pour l'explication des phénomènes curieux que j'ai décrits il y a un an (3).

La dissolution du trichlorhydrate de rosaniline dans les acides minéraux, qui est d'abord rouge, donne un phénomène secondaire durant 8 minutes, qui *décolore le liquide* et *dégage de la chaleur* : environ 5 cal. On observe une réaction analogue, mais en sens inverse, en dissolvant le rosanilinecarbinol dans l'acide acétique; le liquide incolore se colore durant 8 minutes et absorbe de la chaleur : aussi 5 cal. environ.

L'analogie complète des deux phénomènes prouve que les composés incolores sont dans les deux cas identiques et j'ai admis que ce soient les carbinosels $(HClNH^2C^6H^4)^3COH$.

Mais, de l'étude de ces carbinosels, il résulte que ce sont des corps très instables, surtout en présence d'eau. Celui de la rosatritoluidine n'existe pas et le premier représentant, découvert par M. Hantzsch (4), le tribromhydrate du violetcarbinol, se dissocie lentement au vide. Le seul carbinosel qui m'a donné des analyses exactes était le trichlorhydrate de l'hexaméthylrosanilinecarbinol, mais il renferme déjà du sel anhydre, ce qui lui rend une teinte bleue. Ces carbinolsels sont remarquables par les propriétés hygrométriques. Dès qu'on les expose à l'air, ils se transforment en une masse noire fondue qui, sur un buvard, s'est transformée, après deux jours, en une poudre blanche : le tribromhydrate de tétraoxycyclohexane-hexaméthylrosaniline.

Ceci explique peut-être une contradiction dans laquelle je me trouve avec M. Hantzsch, qui indiquait que les carbinolsels se dissolvent à froid presque incolores dans l'eau; la couleur apparaît quand on échauffe. Ce carbinolsel a dû probablement renfermer des dérivés incolores du cyclohexane qui se sont formés à l'air. Les *carbinolsels bleuâtres*, maintenus à *l'abri de toute humidité*, donnent, au *contact de l'eau glacée, immédiatement la couleur dans l'intensité définitive.*

Par suite de cette instabilité des *carbinolsels*, dont l'existence dans les dissolutions incolores des fuchsines est à redouter, il m'est venu l'idée que ce soient peut-être les *cyclohexanesels* nouveaux.

Pour une expérience décisive il a fallu recourir à la thermochimie. Le trichlorhydrate anhydre et noir donne, comme la fuchsine, dans l'acide minéral étendu $(HCl + 100H^2O)$, un phé-

(1) *C. R. Acad. Sc.*, **139**, p. 521.
(2) *Comptes rendus*, **139**, 1904, p. 506.

(1) *Zeitschr. für Farben-u. Textilchemie*, 1902, p. 1281.
(2) *Berichte chem. Ges.*, **28**, 1895, p. 519; *Zeitschr. für physik. Chem.*, **11**, 1893, p. 227.
(3) *Comptes rendus* **137**, 1903, p. 331.
(4) *Berichte der deut. chem. Ges.*, **33**, 1900, p. 752.

nomène secondaire qui décolore le liquide et dégage environ 5 cal.

Par suite, *ce produit incolore* existant dans cette solution doit, dissous dans le même liquide, *dégager* 5 cal. *de moins*.

L'expérience démontre que le *carbinoltrichlorhydrate dégage, au contraire*, 5 cal. *de plus*, tandis que le *cyclohexaneset dégage* 5 cal. *de moins* et donne tout de suite une solution incolore sans aucun phénomène secondaire.

Première conclusion. — *Les fuchsines forment, dans un excès d'acide minéral, des solutions incolores en fixant 1 mol. d'eau, le noyau quinonique se transforme en noyau de l'hexahydrobenzène et forme le trichlorhydrate de tétraoxycyclohexane-rosaniline.*

Mais, lorsque ce composé est reconnu le même que celui qui existe comme intermédiaire dans l'action de peu d'acide sur les rosanilinecarbinols, il en résulte ceci :

Deuxième conclusion. — *Dans la neutralisation des rosanilinecarbinols par un acide, le noyau benzénique passe toujours par le noyau de l'hexahydrobenzène comme intermédiaire, afin d'établir le noyau quinonique comme terme final*

COMPARAISON THERMOCHIMIQUE ENTRE ROSANILINES ET LEUCANILINES (1)

Bien que les rosanilinecarbinols soient des triamines, ils se comportent comme des bases monoacides excessivement fortes. A.-W. Hofmann a déjà revélé les *prédilections monoacides* et M. Hantzsch, en faisant l'étude de la conductibilité électrique des sels, est arrivé à la conclusion que les *trois groupes aminés concentrent leurs charges positives en une seule qui devient par suite très forte*. De même M. Baeyer invoque un pouvoir activant spécial qui distingue ces individus chimiques et leur donne des propriétés extraordinaires.

Mes *mesures thermochimiques* que j'ai publiées en partie il y a un an (2) et que j'ai maintenant complétées donnent une *nouvelle confirmation précise* de cette faculté de *cumuler les propriétés basiques dans un seul groupe favorisé*.

	Chlorhydrates sol. monoacide + H^2O.	Chlorhydrates sol. triacide anhydre.	Effet de la 2me ou 3me mol. d'acide.	Rapport entre la 2me ou 3me et la 1re mol. d'acide.
Rosaniline carbinol + HCl diss	9,9	16,1	3,1	1 : 3,2
Rosamonotoluidine —	9,6	16,4	3,4	1 : 2,8
Rosaditoluidine —	10,9	16,3	2,7	1 : 4,0
Rosatritoluidine —	11,1	16,3	2,6	1 : 4,3
Hexaméthylrosaniline —	13,7	18,2	2,2	1 : 6,0
» + HBr..	11,4	15,3	1,9	1 : 5,9

Carbinol du vert malachite + H^2SO^4 diss..... .. $19^{cal},0$ sulfate diacide.

Remarque. — Contrairement à ce que l'on a admis jusqu'ici, les monochlorhydrates des rosanilines renferment 1 mol. d'eau de cristallisation.

Si l'on chauffe deux jours à 140° C. cette molécule d'eau reste et ce n'est qu'à 250° C. qu'elle commence à partir. On se rend facilement compte de ce fait, en refroidissant le ballon : on voit que les parois se couvrent de gouttelettes d'eau.

MM. Kehrmann et Wenzel (3) ont voulu démontrer que le monochlorhydrate de rosaniline ne renferme plus d'eau. Mais les analyses données par ces auteurs, bien qu'elles soient concordantes pour l'hydrogène et le carbone, donnent dans certains cas pour le chlore, l'élément le plus exact à doser, une valeur inférieure de 0,5 % environ, valeur que j'ai retrouvée dans toutes mes analyses (4) et qui accuse la présence de 1 mol. d'eau. Aussi mes analyses du carbone et de l'hydrogène répondent à la molécule hydratée. Les chlorhydrates de la rosatritoluidine et hexaméthylrosaniline renferment aussi 1 mol. d'eau. Ce n'est pourtant que de l'eau de cristallisation qui n'influe nullement sur les propriétés générales, car en chauffant le trichlorhydrate anhydre on obtient le sel monoacide anhydre possédant toutes les propriétés des fuchsines.

Chaleur d'hydratation du monochlorhydrate de rosaniline.

Chlorhydrate de rosaniline sol. + H^2O liq. = rosanilinechlorhydrate : H^2O sol... .... $+ 0^{cal},7$

Les carbinols peuvent donner en dehors des sels colorés, si l'on évite la présence d'eau, les carbinolsels triacides découverts par M. Hantzsch.

Chaleur de neutralisation dans la formation des carbinolsels.

	Pour 1HCl.
Hexaméthylrosanilinecarbinol sol. + 3HCl diss. = carbinolsel sol. + $14^{cal},9$...	5 cal

(1) *C. R. Acad. Sc.*, 3 oct. 1904, p. 542.
(2) *Comptes rendus*, **137**, p. 331.
(3) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, **34**, 1901, p. 1816.
(4) Les différentes fuchsines synthétiques et pures furent mises gracieusement à ma disposition par les établissements de Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

Chaleur de neutralisation des leucanilines.

		Pour 1HCl.
	cal	cal
Leucaniline sol. + 3HCl diss. = trichlorhydrate sol.	+ 12,0	4,0
Leucomonotoluidine sol. + 3HCl diss. = trichlorhydrate sol	+ 12.4	4,1
Leucoditoluidine sol. + 3HCl diss. = trichlorhydrate sol.	+ 13,1	4,3
Leucotritoluidine sol. + 3HCl diss. = trichlorhydrate sol.	+ 12,8	4,2
Hexaméthylleucaniline sol. + 3HCl diss. = trichlorhydrate sol.	+ 14.3	4,8

On remarque tout d'abord que le carbinol, pour donner le carbinolsel triacide, dégage environ *la même quantité de chaleur* que les leucanilines pour former le leucosel triacide.

La chaleur dégagée par la *fixation de 3 mol. d'acide sur le carbinol pour former les sels colorés* est *toujours supérieure* à celle produite par la *formation des carbinolsels ou leucosels* correspondants Il en résulte l'instabilité des carbinosels et leur tendance à former en dégageant de la chaleur les sels colorés.

Dans les *sels colorés la première molécule d'acide dégage beaucoup plus de chaleur que les molécules suivantes et ce cumul semble s'accentuer dans les bases plus fortes.* Ainsi le rapport de la première acidité aux deux suivantes qui est pour la rosaniline 3 : 1, s'élève dans l'hexaméthylrosaniline à 6 : 1.

M. Baeyer a énoncé dernièrement (1) l'idée importante que cette *faculté de cumul pourrait être en relation avec le noyau quinonique et par suite avec la couleur.*

En effet, nous remarquons une certaine relation entre les propriétés basiques des rosanilines, leur faculté de cumul et l'énergie emmagasinée dans le noyau quinonique : la *quantité de chaleur* dégagée par la *fixation des 4 mol. d'eau* qui *détruit le noyau quinonique* est aussi *plus grande* pour l'*hexaméthylrosaniline* que pour la *rosatritoluidine.*

Trichlorhydrate de rosaditoluidine	+ H^2O liq.	= tétraoxycyclohexancsel		+ 5,6
— rosatritoluidine	—	=	—	+ 5,5
Tribromhydrate de hexaméthylrosaniline	—	=	—	+ 7,6

Toute la caractéristique thermochimique repose sur le fait que la molécule colorante renferme à la fois un groupement très exothermique et un groupe endothermique : la salification de certains groupes appelés par M. Witt (1) oxochromes *amène une disposition spéciale de la molécule qui la force d'établir sur un autre point un groupe endothermique chromophore.* La formation d'une matière colorante ressemble beaucoup à ce genre de réactions que M. Berthelot (2) appelle des *réactions par entraînement*, seulement avec la différence que le fournisseur et le percepteur d'énergie se trouvent unis dans la même molécule.

(1) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, **21**, p. 325.

(1) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, 1904, p. 2877.

(2) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, **2**, p. 460 et 464.

ÉTUDE SUR LES APPRÊTS DES TISSUS POUR RELIURE

Les toiles pour reliure, comme leur nom l'indique, servent principalement pour la reliure des livres de toute espèce, carnets, registres, cahiers, etc., mais on en emploie aussi des quantités considérables dans la gainerie et la maroquinerie fines et ordinaires, seules ou associées avec le cuir ou le papier.

La reliure se faisait autrefois presque exclusivement avec des peaux de veau ou de mouton; si ces matières pouvaient suffire dans les siècles passés, on ne voit guère, avec l'essor prodigieux qu'a pris la librairie au XIXe siècle, comment on aurait pu se procurer facilement et à bon compte les matériaux nécessaires à la reliure des innombrables ouvrages publiés. Le cuir, maroquin, chagrin, veau glacé, basane, etc., etc., n'est plus employé que dans la reliure de luxe ou dans les cas où l'on a besoin d'une grande solidité.

On se sert souvent dans la reliure, et en particulier pour les registres, de toile de lin cylindrée, sans aucun apprêt autre que le parement naturel du tissu. On fait aussi des toiles noires dites « toile à registre » qui sont simplement calandrées avec ou sans apprêt. La fabrication de ces articles n'offre rien de particulier et nous ne faisons que la signaler.

Pour imiter les cuirs chagrinés ou maroquinés, il a été nécessaire de donner au tissu, calicot ou cretonne, un apprêt suffisamment ferme pour prendre et retenir le gaufrage, qui ne pourrait pas s'appliquer sans apprêt.

Le tissu doit en outre être bien bouché pour ne pas laisser passer la colle; il doit réunir un certain nombre de conditions que nous énumérerons.

Les premières toiles pour reliure, connues dès le début sous le nom de *toile anglaise*, étaient d'abord teintes, puis apprêtées plusieurs fois en plein avec de l'apprêt ordinaire sans coloration : on se servait de farine cuite avec addition d'alun. Les pièces étaient séchées à l'étendage tiède, puis humectées, cylindrées et gaufrées.

C'est ainsi, par exemple, que se faisait la toile rouge, qui a de tout temps été la plus employée. Le tissu, une belle cretonne fine bien régulière,

Supplément à la

Revue Générale des Matières Colorantes.

Indones Immédiats

brev. s. g. d. g.

employés en remplacement de l'Indigo.

1 Tissu de coton
teint avec:
Indone Immédiat R conc., brev. s. g. d. g.
Indone Immédiat B F conc, brev. s. g. d. g.

2 Tissu de coton
teint avec:
Bleu Immédiat direct J B, brev. s. g. d. g.
Indone Immédiat B F conc., brev. s. g. d. g.

3 Tissu de coton
teint avec:
Indone Immédiat R conc., brev. s. g. d. g.
Indone Immédiat R R conc., brev. s. g. d. g.
Bleu Immédiat direct B, brev. s. g. d. g.

4 Toile métisse
teinte avec:
Bleu Immédiat direct J B, brev. s. g. d. g.
Indone Immédiat 3 B conc., brev. s. g. d. g.

5 Toile de lin
teinte avec:
Indone Immédiat B F conc., brev. s. g. d. g.
Indone Immédiat R conc., brev. s. g. d. g.

MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, LYON.

Indone Immédiat

brev. s. g. d. g.

employé en remplacement de l'Indigo.

Les marques les plus importantes sont:

Indone Immédiat R conc., brev. s. g. d. g.; pour nuances indigo moyennes et foncées, dans toutes les variations.

Indone Immédiat RR conc., brev. s. g. d. g.; plus rouge et plus vif que le R conc.

Indone Immédiat BF conc., brev. s. g. d. g.;
Indone Immédiat BBF conc., brev. s. g. d. g.;
Indone Immédiat 3B conc., brev. s. g. d. g.;
} plus verdâtres et plus vifs que le R conc.; employés pour nuances indigo claires et moyennes.

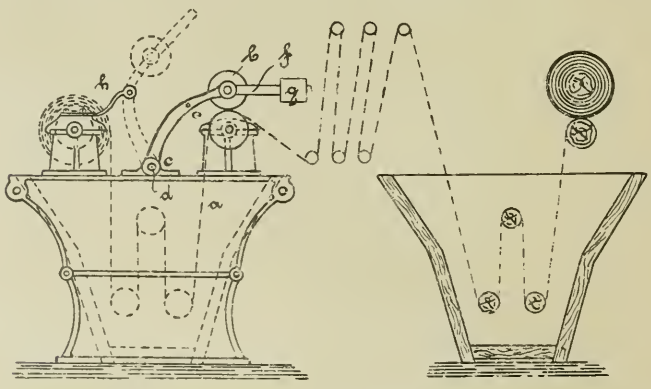
Indone Immédiat RB conc., brev. s. g. d. g.; un peu plus terne que le R conc.

Les Indones Immédiats peuvent être nuancés à volonté entre eux et avec les Bleus Immédiats directs B et JB.

Les Bleus Immédiats directs JB et B s'emploient beaucoup soit pour obtenir directement des nuances bleues intenses, soit en combinaison avec les Indones Immédiats pour obtenir des tons plus vifs.

Teinture au Jigger.

On se sert de deux Jiggers: l'un destiné à la teinture, l'autre seulement au rinçage:



A la partie frontale du jigger *(a)* on adapte deux coussinets *(c)* dans lesquels on introduit un axe tournant *(d)*. L'axe *(d)* est muni aux deux extrémités de deux leviers *(e)* servant de supports au rouleau presseur *(b)*. Les leviers *(e)* reçoivent un prolongement *(f)* destiné à recevoir les poids *(g)*. Au repos cette disposition prend la place indiquée en pointillé, et elle est maintenue dans cette position par un crochet ou une goupille comme le croquis l'indique sommairement.

Pendant la teinture le rouleau presseur reste au repos au dessus du milieu du jigger et la teinture s'effectue comme d'habitude; ce n'est que pour le dernier passage qu'on rabat le rouleau presseur, sous lequel on fait passer le tissu. On oxyde ensuite en faisant passer le tissu à l'air sur deux ou trois rouleaux conducteurs, puis on rince.

Premier bain:

2,5—15 gr.	d'Indone Immédiat	par litre de bain.
5 —30 „	de sulfure de sodium crist.	
2 — 4 „	de soude caustique 40° Bé	
5 —20 „	de sel marin ou de sulfate de soude calc.	

On ajoute en outre:

1,5— 8 %	d'Indone Immédiat	du poids du tissu.
3 —16 %	de sulfure de sodium crist.	

Vieux bains. On les renforce avec:

1,5— 8 %	d'Indone Immédiat	du poids du coton.
3 —16 %	de sulfure de sodium crist.	
1 — 2 %	de soude caustique 40° Bé	
0,5— 1 %	d'huile pour rouge turc	

On teint en bain chaud dans un jigger muni de rouleaux presseurs. Il est bon de terminer la teinture en 4—6 passages. Il est inutile et même plutôt unisible d'en donner d'avantage, vu la bonne pénétration de l'Indone Immédiat.

Après teinture et rinçage on lave la marchandise et, s'il y a lieu, on savonne.

Teinture au foulard.

On se sert d'un foulard muni d'un bac en bois d'une contenance de 100 à 200 litres environ. L'appareil ne doit présenter aucune partie en cuivre. Les rouleaux presseurs sont garnis d'un doublier comme d'habitude.

Premier bain:

3 —15 gr.	d'Indone Immédiat	par litre de bain.
6 —20 „	de sulfure de sodium crist.	
2 — 4 „	de soude caustique 40° Bé	
1 — 2 „	d'huile pour rouge turc	
5 —20 „	de sel marin ou de sulfate de soude calc.	

On ajoute en outre:

1,5— 8 %	d'Indone Immédiat	du poids du tissu.
3 —10 %	de sulfure de sodium crist.	

Vieux bains. On les renforce avec:

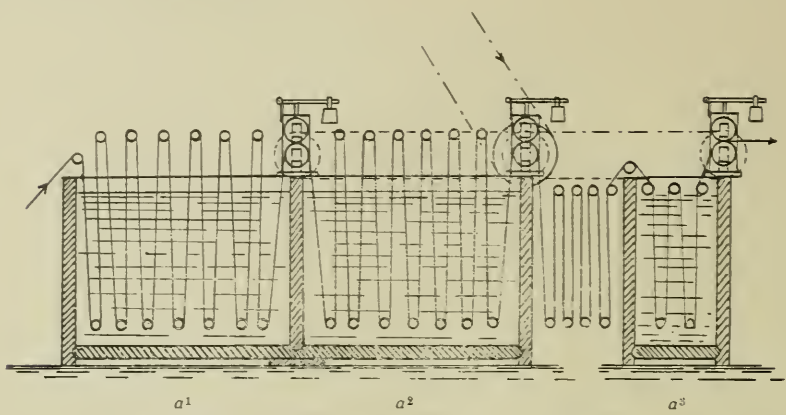
1,5— 8 %	d'Indone Immédiat	du poids du tissu.
3 —16 %	de sulfure de sodium crist.	
1 2 %	de soude caustique 40° Bé	
0,5— 1,5 %	d'huile pour rouge turc	

On donne 2—4 passages en bain chaud. Après chaque passage on oxyde en faisant passer le tissu à l'air sur 2—3 rouleaux, puis on le met en plis.

On peut rincer à volonté à l'eau froide ou à l'eau chaude.

Teinture à la continue.

Lorsqu'il s'agit d'une forte production, il est recommandable de teindre à la continue; Nous reproduisons ci-après un croquis représentant une machine continue qui a donné de très bons résultats pour la teinture de l'Indone Immédiat.



a^1 et a^2 sont deux grandes cuves à roulettes dans lesquelles se trouve le bain de teinture. La capacité de chacune d'elle est d'env. 5000 litres. La paroi qui les sépare est en partie perforée, de façon à permettre au niveau du bain de s'égaliser dans les deux cuves. a^3 est une petite barque en bois servant au rinçage; entre a^2 et a^3 se trouvent de petits rouleaux sur lesquels passe le tissu au sortir du bain de teinture pour recevoir un court passage à l'air.

La marche de la machine est réglée à raison de 20 mètres de tissu par minute, de sorte que la production journalière atteint env. 12000 mètres pour une journée de 10 heures.

A l'entrée de chaque cuve des extenseurs tiennent le tissu au large et empêchent la formation de plis.

Les deux premiers compartiments contiennent le bain de teinture et le 3e l'eau de rinçage. Chaque compartiment est muni de rouleaux presseurs fonctionnant régulièrement. Au sortir de la barque de teinture, le tissu passe (comme l'indique la croquis ci dessus) sur quelques rouleaux pour faciliter l'oxydation, et passe seulement alors dans la troisième cuve pour y être rincée.

Les barques de teinture sont garnies avec:

5—15 gr.	de colorant	par litre de bain.
10—30 „	de sulfure de sodium crist.	
1 - 2 „	de soude caustique 40° Bé	
1— 2 „	de glucose (sucre de raisin)	
5 - 15 „	de sel marin	

Pendant la teinture on renforce avec:

3 8 %	de colorant	du poids du coton.
6—16 %	de sulfure de sodium crist.	
½— 1 %	de soude caustique à 40° Bé	
½— 1 %	de glucose (sucre de raisin)	

On teint le tissu en donnant un passage à 40—50° C. mais s'il est nécessaire, on peut aussi teindre à une température variant de 80° C. au bouillon, ce qui se recommande surtout pour l'Indone Immédiat RB conc.

Lorsqu'on emploie l'Indone Immédiat en combinaison avec le Bleu Immédiat direct, on garnit les bains avec les mêmes additions et dans tous les cas la teinture doit se faire à 80° C. ou au dessus.

était teint en rouge d'Andrinople, puis apprêté à la farine. Le prix élevé de cette teinture a été la principale cause de l'abandon presque complet de cet article; mais comme il arrive souvent, le bon marché n'a été obtenu qu'au détriment de la qualité. Si on compare des reliures rouges faites avant la découverte des ponceaux azoïques (nous pouvons citer la *Bibliothèque rose* de la librairie Hachette), avec les rouges ordinaires actuels, on est étonné de la conservation parfaite de la couleur datant de quarante ans, tandis que des ouvrages tout récents sont rapidement défraîchis.

La plupart des toiles de reliure, ou *calico*, se font actuellement par le moyen d'apprêts colorés, soit sur tissu préalablement teint (*Common colors*), soit sur tissu blanchi (*extra colors*). Dans ce dernier cas, on opère par voie d'impression, et le tissu présente toujours un envers plus ou moins blanc.

C'est en Angleterre, où l'article a pris naissance (1), que la fabrication des toiles pour reliure a acquis la plus grande perfection, ce qui est dû à plusieurs causes. Il est d'abord naturel qu'une industrie très importante se soit perfectionnée par le fait même de son grand développement, et en vertu de l'expérience acquise. La netteté du tissu joue un grand rôle dans la beauté de l'article, et, lorsque l'on examine les toiles de provenance anglaise, on est autant frappé de la régularité du tissu que de la perfection de l'apprêt; la réunion de ces deux éléments est la garantie du succès final.

Depuis plusieurs années, les fabriques anglaises qui se faisaient concurrence se sont syndiquées, chacune conservant les spécialités dans lesquelles elle pouvait avoir une supériorité quelconque.

On apprête aussi pour la reliure des tissus imprimés; on emploie alors un apprêt transparent à la farine ou à la fécule. Ce genre, autrefois très limité, paraît devoir prendre depuis quelques années un assez grand développement, et il est probable que son succès actuel ne fera que s'étendre. On n'imprime que des couleurs très solides à la lumière, telles que des bleus d'indigo ou des rouges d'alizarine rongés ou en impression directe, des noirs d'aniline, des bistres au manganèse, etc., etc.

La fabrication des toiles pour reliure, longtemps localisée en Angleterre, s'est développée aussi sur le continent. En France, en Alsace, en Allemagne et en Autriche, on a monté cette intéressante industrie, qui partout est annexée aux apprêts ordinaires.

Notre regretté ami Horace Kœchlin avait réuni d'importants documents relatifs aux divers procédés en usage tant dans l'article teint que dans l'article imprimé. Les notes qu'il a bien voulu nous communiquer autrefois seront amplement mises à profit dans la suite du présent travail.

Observations générales. — La fabrication complète des toiles pour reliure comporte à la fois le genre teint (*common colors*) et le genre imprimé (*extra-colors*). Le matériel, sauf la machine à imprimer, est le même pour les deux genres.

Il comprend :

1° *Machine à imprimer* à deux couleurs, ne présentant pas de différence notable avec les machines ordinaires. Les rouleaux doivent avoir 1 m. 10 de table, afin de permettre d'obtenir une largeur finale de 1 mètre, exigée pour ce genre de tissu. La machine à imprimer comporte une course avec plaques à vapeur, terminée par une série de quatre tambours en cuivre étamé.

2° *Machine à apprêter et à sécher.* — Dans une fabrication importante, il est nécessaire d'avoir une machine à sécher ordinaire, en plus de la machine qui sert à la fois à l'apprêt et au séchage. L'apprêt se donne à la racle, d'un seul côté de tissu, et non en plein comme dans les apprêts habituels au foulard. On emploie à cet effet des dispositifs variés, qui tous donnent de bons résultats lorsqu'ils sont bien réglés.

Le nombre des tambours à vapeur du séchoir est proportionné à la vitesse désirée : il est rarement au-dessous de douze et peut être notablement plus élevé. Chaque tambour est muni de deux rouleaux de détour, afin que l'envers de la pièce porte seul sur le métal. En général, toutes les parties métalliques sur lesquelles doit passer le tissu humide sont en cuivre étamé.

3° *Machine à élargir*, soit à courroies (Palmer), soit à pinces automatiques, ce qui vaut mieux.

4° *Métier à enrouler.*

5° *Métiers à humecter.* — On se sert soit du métier ordinaire à tamis de soie, soit du métier à pulvérisateurs marchant à l'air comprimé. Ce dernier système a un avantage particulier en ce qu'il permet, par un simple jeu de robinets, de n'humecter en cas de besoin que la lisière des pièces, qui sèche plus rapidement que l'intérieur.

6° *Machine à tondre.* — Ne sert que pour les tissus destinés à l'impression.

7° *Foulards* à teindre, préparer ou apprêter.

8° *Jiggers* pour la teinture.

9° *Cylindres* ou *calandres* à friction, le canon

(1) Cependant c'est à Troyes, dans l'usine Journé — disparue aujourd'hui — que se sont fabriquées les premières toiles pour reliure. Mais le matériel ne pouvait façonner que des toiles de 0 m. 90 de large, alors que le commerce réclamait du 1 m. de large; aussi les toiles anglaises, qui avaient précisément cette largeur, prirent rapidement la place des toiles françaises et les désignations se firent en anglais.

Mais aujourd'hui la fabrication française a repris le dessus et ne le cède en rien à la fabrication anglaise pour le fini et la qualité. Par exemple, les produits de la maison française bien connue : Esnault-Pelterie-Barbet-Massin et Cie, pour ne citer que celle-ci, jouissent d'une excellente réputation et nous avons été heureux d'obteuir de cette maison un certain nombre de renseignements pour l'étude que nous publions aujourd'hui.

Nous la remercions de son amabilité et de l'empressement qu'elle a mis à répondre à notre désir.

L. L.

ou rouleau d'acier est chauffé à la vapeur ou au gaz.

10° *Métiers à gaufrer.* — Il faut autant de métiers que de rouleaux gravés. (Voir plus loin « gaufrage ».) On peut se contenter au besoin des huit ou dix dessins les plus courants, mais la collection complète comporte près de cinquante dessins classiques, sans compter les articles fantaisie, qui sont innombrables.

11° *Métiers à vérifier.* — Ces métiers sont destinés à l'examen minutieux de la pièce, qui se déroule lentement; on enlève au grattoir, ou avec une lame tranchante, les plaques d'apprêt, les boutons, gros fils, etc.

12° *Machine à mètrer.* — Cette machine doit enrouler la pièce et non la plier.

13° *Chaudières* à cuire les couleurs. — Ces chaudières sont semblables à celles qui servent dans les cuisines d'impression; on les remplace souvent par des cuves en bois chauffées par un barboteur.

14° *Moulins* à entonnoir pour broyer les couleurs minérales : ocres, outremer, alumine, etc.

15° *Accessoires divers* : tamis, baquets, pinceaux, etc., etc.

La production d'une machine à imprimer est difficile à évaluer exactement : cela dépend naturellement du nombre de passages et du temps perdu à changer de couleur. En Angleterre, où on s'arrange de manière à faire une seule couleur pendant des journées entières, on arrive à produire quotidiennement une centaine de pièces (de 34 m.) par machine.

Tissu. — Les pièces écrues ont 102 m. de longueur; elles s'allongent au traitement, mais la suppression des bouts tarés compense ce gain, de sorte que chaque pièce donne trois coupes de 34 mètres.

La largeur doit être de 115 cm. pour obtenir une laize finale de 1 mètre.

On emploie de la chaîne 32 et de la trame 34; le tissu, en chaîne comme en trame, a 16 fils au quart de pouce.

Comme nous l'avons déjà dit, la qualité du tissu est très importante dans cet article, qui doit être complètement exempt de défauts de tissage tels que trous, nœuds, gros ou doubles fils, etc.

Les lisières ne doivent pas être trop fortes, sans quoi elles marqueraient sur les rouleaux en papier des cylindres et des métiers à gaufrer.

Il faut que la torsion des fils soit aussi faible que possible, afin que le tissu s'imprègne plus facilement, ne fasse pas ressort au cylindrage et se prête mieux au gaufrage, évitant ainsi les effets de moirage qui se produisent avec certains dessins à rayures fines, et en particulier avec le « grain de soie » (dessin 8).

On vérifie le tissu avec le plus grand soin, après le blanchiment total ou partiel; on enlève avec des pincettes, des ciseaux ou une petite tondeuse de coiffeur, toutes les aspérités, en prenant la précaution de ne pas remplacer une saillie par un trou.

Couleurs. — Dans la classification anglaise généralement adoptée, et que nous conserverons dans la présente étude, on indique le dessin par une lettre (nous donnerons plus loin la nomenclature des principaux dessins), et la couleur par un numéro.

L'étiquette porte en outre la qualification *extra* pour les articles imprimés, et *common* pour les articles teints. Les numéros simples n'ayant pas suffi pour ces désignations, on a quelquefois intercalé entre deux numéros des nombres fractionnaires, qui représentent souvent des nuances très différentes de celles des numéros entiers. Exemple : bleu 28, gris 28 1/4, bleu 28 1/2, bleu 28 3/4, violet 29.

Les couleurs doivent contenir non seulement des matières colorantes proprement dites, mais aussi des substances plastiques destinées à assurer le bouchage du tissu et sa résistance au passage de la colle.

Les couleurs solubles sont additionnées de gelée d'alumine lorsqu'elles ne sont pas préalablement transformées en laques. L'outremer, les ocres, le jaune de chrome, le vert Guignet, le bleu de Prusse, etc., peuvent se passer de cette addition s'ils sont employés en quantité suffisante.

Bien que le nom de *couleurs solides* ne puisse pas, dans les toiles de reliure, être considéré dans son acception ordinaire, il y a cependant certaines conditions spéciales de solidité dont il convient de tenir compte.

La solidité au frottement est indispensable; elle est facilement obtenue sans précautions particulières : la nature même de l'apprêt réalise cette condition. La solidité au lavage ne saurait être exigée. Toutefois il importe que l'on puisse essuyer sans trop de dommage une reliure qui serait accidentellement mouillée. Il est malheureusement peu d'apprêts qui résistent sans laisser de traces à ce genre d'accident.

On a essayé de vernir les toiles de reliure; on y a appliqué soit des vernis à la gomme laque ou aux résines servant habituellement; soit des dissolutions de celluloïd dans l'acétone ou l'acétate d'amyle dans le genre du *pégamoïd*. On arrivait ainsi à obtenir la solidité à l'eau, et en même temps la solidité à la colle; cette dernière est fort importante, car les toiles qui se laissent traverser au collage ne peuvent pas servir pour les travaux quelque peu délicats; il se forme des plaques mates d'un aspect désagréable, et le gaufrage est détruit aux parties traversées. Mais l'avantage de l'imperméabilisation relative obtenue par le vernissage a pour contre-partie un grave inconvénient : les toiles ainsi traitées ne prennent plus la dorure, qui ne se fixe plus que par places et sans solidité. Il est probable qu'une dorure à sec (dans le genre des procédés nouveaux de collage des épreuves photographiques) permettrait de trancher la

difficulté au grand avantage de la solidité des reliures. Signalons cependant un autre défaut des enduits à base de celluloïd : c'est l'odeur légèrement écœurante que leur donne l'addition d'huile de ricin, généralement employée pour leur communiquer la souplesse indispensable.

La solidité à la lumière a aussi une importance qui n'a pas besoin d'être démontrée.

Les couleurs minérales sont presque toutes solides à la lumière, mais les couleurs d'aniline sont d'une fugacité regrettable ; on doit, dans tous les cas, choisir les plus résistantes : il est bon de faire un essai comparatif direct afin d'opérer dans les meilleures conditions possibles. Les laques ont une solidité quelquefois suffisante comme la laque de garance par exemple, mais en général plus elles sont vives et moins elles sont solides à la lumière.

Dans les formules qui suivent, il ne faut pas s'étonner de trouver des mélanges souvent compliqués ; mais tous les teinturiers savent que dans les nuances composées on obtient presque toujours les meilleurs effets par le mélange de plusieurs couleurs dont chacune apporte son rabattement spécial, ce qui fait paraître la nuance plus pleine, plus nourrie, et lui donne à la fois une profondeur et un reflet moins faciles à obtenir avec des couleurs plus simples.

Couleurs d'impression (Extra-colors).

Rouge 3 (1).

18 k. gelée d'alumine.
1 — ponceau R.
0 — ponceau 3 R.
18 — amidon blanc surfin.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 4.

10 k. outremer EDN.
3 — blanc de zinc.
18 — amidon blanc ordinaire.

Moudre les colorants.
Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 5.

18 k outremer EDN.
20 k. amidon blanc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Lilas 5 1/2.

13 k. blanc de zinc.
4 — 600 outremer violet.
1 — 150 outremer rose.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

(1) Comme il a été dit plus haut, les numéros des couleurs sont les mêmes dans toutes les fabriques, et désignent toujours la même nuance, que chacun établit naturellement à sa convenance, mais en s'en rapprochant le plus possible.

Le blanc de zinc est moulu à part ainsi que les outremers ; on moud ensuite le mélange. Cette précaution a pour but d'éviter les points blancs qui ont tendance à se produire dans toutes les couleurs claires coupées au blanc de zinc.

Noir 6.

20 à 25 k. laque noire d'aniline.
18 k. amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Ce noir est peu employé, et est remplacé par le noir plein n° 46 (voir plus loin aux « Common colors ») ; le prix assez élevé de la laque d'aniline le rendait trop cher, mais, au prix actuel de l'huile d'aniline, le noir d'impression peut parfaitement se mettre en concurrence avec le noir par teinture.

Brun 10.

1 k. 600 bordeaux R.
0 — 600 ponceau 3R.
18 — gelée d'alumine.
4 — laque de noir d'aniline.
18 — amidon blanc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Rouge 11.

20 k. gelée d'alumine.
0 — 200 alun.
1 — 300 ponceau R.
18 — amidon blanc surfin.

Mettre à 125 litres et cuire.

Ce rouge est, avec le rouge 3, la couleur la plus employée (rouge du Baedecker, etc., etc.). Les plus grandes précautions sont indispensables pour obtenir un produit parfait. Le ponceau doit résister aux acides sans jaunir ; ce sont les ponceaux ordinaires R, RR et RRR, qui se comportent le mieux, même avec une colle quelque peu aigrie.

Gris 12.

6 k. 400 outremer EDN.
2 — 600 ocre N.
0 — 400 laque de noir d'aniline.
18 — amidon ordinaire.

Mettre à 125 litres et cuire.

Rubis 13 1/2.

0 k. 700 bordeaux R.
0 — 200 ponceau 3R.
0 — 700 ponceau 2R.
0 — 020 jaune naphtol.
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon blanc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Cramoisi 15.

0 k. 150 fuchsine diamant.
0 — 175 rhodamine.
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon blanc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Grenat foncé 16.

1 k. 500 bordeaux R.
0 — 200 ponceau 3R.
0 — 050 vert naphtol.
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Grenat moyen 16 1/2.

0 k. 300 fuchsine diamant.
0 — 100 violet 170.
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Grenat 16 A.

2 k. 200 bordeaux R.
0 — 550 fuchsine diamant.
15 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Le reflet mordoré qui caractérise cette nuance est produit par la combinaison du bordeaux (couleur acide) avec la fuchsine (couleur basique).

Il va sans dire que ces deux produits doivent être dissous separément, et mélangés seulement dans la couleur. Cette précaution est à observer chaque fois que l'on dissout des couleurs de nature différente.

Vert 17.

10 k. vert soie en pâte (clair).
6 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Le vert de soie (*Seidengrün*) est un mélange fait directement de bleu de Prusse et de jaune de chrome. On doit le conserver en pâte pour obtenir le maximum de vivacité, car la dessiccation lui enlève une grande partie de son éclat.

Vert 18.

16 k. 250 vert soie en pâte (clair).
2 — 500 bleu Milory en pâte n° 1.
7 — 500 gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Vert 19.

11 k. 500 vert soie en pâte (foncé).
5 — 500 — (clair).
5 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Olive 20.

16 k. ocre (oxyde ferrique).
1 — vert soie en pâte (clair).
0 — 250 bleu Milory pâte n° 1.
0 — 250 orangé de chrome.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Olive 20 1/2.

16 k. jaune de chrome en pâte.
5 — vert soie en pâte (clair).
4 — 250 brun acajou.
2 — 250 bleu Milory.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Brun 21.

1 k. 600 bordeaux R.
0 — 400 ponceau 3R.
0 — 100 vert naphtol (dinitroso).
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Rubis 21 1/2.

1 k. bordeaux R.
0 — 450 ponceau 3R.
18 — gelée d'alumine.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 22.

6 k. outremer EDN.
8 — blanc de zinc.
18 — amidon blanc.

Moudre avec soin, mettre à 125 litres et cuire.

Le bleu 22 est le plus employé, avec les couleurs 4 et 5.

Gris 23.

15 k. blanc de zinc.
1 — 400 laque de noir d'aniline.
1 — ocre N.
0 — 200 orange de chrome.
18 — amidon blanc.

Moudre avec soin les divers éléments de la couleur, seuls, puis mélangés, mettre à 125 litres et cuire.

Bleu mode 24.

7 k. 500 blanc de zinc.
8 — outremer FFF.
2 — vert Guignet en pâte.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Olive 25.

16 k. jaune de chrome en pâte.
8 — outremer EDN.
3 — 750 vert soie en pâte (clair).
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Olive 25 1/2.

8 k. jaune de chrome.
4 — outremer EDN.
0 k. 500 brun acajou.
1 — orange de chrome en pâte.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Orange 27.

15 k. orange de chrome en pâte.
6 — sulfate de baryte précipité.
18 — amidon blanc surfin.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 28.

15 k. outremer EDN.
5 — 500 vert Guignet en pâte.
6 — 500 blanc de zinc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Gris 28 1/4.

12 k. blanc de zinc.
6 — 750 ocre N.
2 — 300 outremer EDN.
0 — 600 — FFF.
18 — amidon blanc.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 28 1/2.

3 k. outremer EDN.
10 — — NV (verdâtre).
4 — blanc de zinc.
0 — 750 laque de noir d'aniline.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 28 3/4.

7 k. outremer EDN.
2 — 500 laque noire d'aniline.
1 — 500 vert Guignet en pâte.
0 — 500 cristaux de soude.
4 — 250 blanc de zinc.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Violet 29.

18 k. gelée d'alumine.
0 — 300 violet cristallisé 5B.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Brun clair 30.

6 k. 500 brun acajou.
8 — orange de chrome en pâte.
2 — jaune —
4 — 500 blanc de zinc.
0 — 250 outremer EDN.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Lavallière 30 1/2.

2 k. 250 brun acajou.
11 — minium de fer (rouge anglais).
6 — orange de chrome en pâte
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Brun 32.

17 k. brun acajou.
0 — 500 orange de chrome.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bronze 33.

18 k. jaune de chrome en pâte.
10 — orange —
6 — outremer EDN.
2 — laque noir d'aniline.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bronze 33 1/2.

18 k. jaune de chrome en pâte.
8 — orange —
3 — brun acajou.
3 — outremer EDN.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Vieil or 34.

17 k. 500 jaune de chrome en pâte.
1 — 250 orange —
0 — 700 outremer EDN.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Vieil or 34 1/2.

6 k. ocre N.
12 — orange de chrome en pâte.
9 — jaune —
1 — 600 outremer FFF.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Mode 35.

8 k. blanc de zinc.
0 — 875 orange de chrome en pâte.
2 — 350 brun acajou.
3 — 250 ocre N.
0 — 375 outremer EDN.
1 — 500 jaune de chrome en pâte.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Gris 36.

15 k. blanc de zinc.
2 — 200 laque noire d'aniline.
1 — 500 brun acajou.
0 — 200 orange de chrome en pâte.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 37 1/2.

9 k. blanc de zinc.
6 — 600 vert Guignet en pâte.
6 — outremer EDN.
3 — laque noire d'aniline.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Gris 38.

20 k. blanc de zinc.
2 — ocre N.
2 — outremer EDN.
1 — 100 outremer VR.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Gris 38 1/2.

10 k. blanc de zinc.
1 — 500 outremer EDN.
1 — ocre N.
4 — 650 oxyde ferrique.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire

Gris 38 3/4.

20 k. blanc de zinc.
1 — 500 outremer EDN.
2 — ocre N.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Cuir 39.

14 k. ocre N.
1 — brun acajou.
2 — 200 orange de chrome.
5 — blanc de zinc.
0 — 050 outremer EDN.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Vert 40.

6 k. 500 sulfate de baryte précipité.
1 — blanc de zinc.
2 — bleu Milory.
6 — 750 vert soie en pâte (clair).
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Brun 41.

7 k. ocre N.
4 — outremer EDN.
5 — brun chocolat.
4 — cachou minéral.
20 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Lavallière 42.

5 k. ocre N.
1 — 250 satinober.
2 — 500 brun acajou.
1 — 250 blanc de zinc.
2 — jaune de chrome en pâte.
0 — 750 orange —
0 — 125 bleu Milory en pâte.
20 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Lavallière 42 1/4.

2 k. 125 brun acajou.
2 — 500 ocre N.
7 — 500 satinober.
0 — 825 outremer EDN.
0 — 125 jaune de chrome.
2 — 250 orange —
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Lavallière 42 1/2.

2 k. 400 satinober.
0 — 400 brun acajou.
0 — 800 jaune de chrome.
0 — 800 brun Van Dyck.
9 — 600 blanc de zinc.
3 — 200 ocre N.
0 — 530 outremer EDN.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Carmélite 42 3/4.

8 k. brun acajou.
8 — ocre N.
2 — satinober.
0 — 500 orange de chrome en pâte.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Bleu 43.

12 k. blanc de zinc.
6 — 250 outremer FFF.
0 — 500 vert Guignet.
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Brun clair 44 3/4.

12 k. blanc de zinc.
3 — outremer rose RF.
2 — outremer violet VR.
2 — 500 rouge anglais (minium de fer).
18 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Blanc.

15 k. blanc de zinc.
0 — 005 outremer EDN.
20 — amidon.

Mettre à 125 litres et cuire.

Les matières colorantes indiquées dans les formules qui précèdent sont celles qui servent en Angleterre et en Allemagne ; les ocres, qui jouent un rôle important dans cette fabrication, portent souvent des noms de fantaisie; il est d'ailleurs un grand nombre de ces couleurs que le fabricant de toile peut préparer lui-même ; en particulier celles à base de sesquioxyde de fer. Il existe dans la commerce, depuis plusieurs années, du sulfate ferrique à un prix très bas, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sortant des chambres de plomb sur les cendres de pyrites. C'est le plus économique de tous les sels ferriques : il contient environ 10 0/0 de matières insolubles que l'on sépare par filtration ou par décantation, et il donne des laques de colorations diverses, par double décomposition ou par l'action des alcalis (soude, chaux, silicate de soude, etc.).

Les bleus de Prusse, jaune et orange de chrome, et la plupart des laques peuvent aussi se fabriquer au fur et à mesure des besoins. On réalise ainsi une notable économie.

L'impression des extra-colors se fait à la machine à deux couleurs ; les deux rouleaux peuvent être gravés au picot fin ou mille-points.

On se trouve bien aussi de combiner un rouleau à hachures fines avec un rouleau à picots ; dans tous les cas, on ne peut se contenter d'un seul passage, et on en donne jusqu'à quatre et même quelquefois six.

Les pièces sont humectées après chaque impression ; il est bon de les élargir après les deux ou trois premiers passages, afin qu'elles ne perdent pas trop en largeur, mais il ne faut pas compter sur cette opération pour compenser de grands écarts de laize : la couverture du tissu en souffrirait.

Il n'est peut-être pas inutile de recommander aux ouvriers la propreté la plus parfaite dans toutes leurs manipulations ; les mains grasses ou sales font sur les pièces des taches indélébiles ; il est bon d'habituer les hommes à ne saisir le tissu que par son extrême lisière.

Lorsque l'impression a suffisamment couvert la pièce de couleur, on apprête l'envers à la racle avec un apprêt blanc composé de :

36 k. amidon blanc.
1 — 500 gélatine.
3 — suif ou saindoux

Pour 200 litres, cuire 1/4 d'heure.

Lorsque la pièce est très chargée de couleurs minérales, on atténue sa dureté en ajoutant à l'apprêt ci-dessus un litre de glycérine.

On donne deux ou trois lames d'apprêt blanc, puis on humecte les pièces, on les laisse enroulées au moins vingt-quatre heures, et on les cylindre à chaud avec friction. On donne un nombre suffisant de passages pour que l'apprêt soit bien écrasé et que le tissu, regardé par transparence, ne présente plus le moindre jour.

Le gaufrage s'exécute comme nous le décrirons plus loin, aux *common colors*.

Couleurs par teinture (Common colors)

Les *common colors*, qui pendant longtemps ont été les seules toiles de reliure, se font sur tissu préalablement teint. La nuance de la teinture n'est pas nécessairement la reproduction exacte de la nuance finale ; elle est toujours moins vive : elle est surtout destinée à soutenir l'apprêt coloré et à lui donner du fond. Nous indiquerons pour chaque couleur la teinture du tissu et la composition de l'apprêt.

Violet 15.

Teinture. — Mordancer au foulard en sumac à 1/2° B., fixer en émétique à 5 gr. par litre, et teindre par trois pièces de 100-102 mètres avec :

30 gr. fuchsine diamant.
30 — violet 170.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau (contenu du jigger).

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
3 — gélatine.
6 — gelée d'alumine.
2 lit. extrait de sumac à 15°.
300 gr. fuchsine.
150 — violet 170.
20 — chrysoïdine.

On apprête deux fois avec l'apprêt pur, puis deux fois avec l'apprêt mélangé avec son volume d'apprêt incolore et additionné de 1 k. de mélange gras G par 100 litres.

Mélange gras G. { 30 k. suif. / 20 — saindoux. / 10 — huile de coco. / 20 — cire végétale. } Fondre le tout dans une chaudière et tamiser.

Noir 16.

Le noir 16, ou *noir Bible*, est employé en quantités considérables pour la reliure des livres de piété communs. L'Angleterre en consomme à elle seule plus que tous les autres pays réunis.

Teinture. — Les pièces débouillies et séchées sont mises en paquets par trois, puis passées :

1° Au foulard en extrait de sumac à 3°, 2 tours à froid.

2° Au jigger en couperose. Le jigger est monté avec :

50 lit. eau.
2 — sulfate ferreux à 100 gr. par litre.

On passe une fois à froid, on ajoute 2 litres de solution ferreuse, on passe à nouveau à froid, puis on donne 2 tours de rinçage à l'eau.

3° On teint avec :

195 gr. vert solide O.
90 — fuchsine cristallisée.
1/2 lit. acide acétique.
52 — litres eau.

On donne 6 tours à froid au jigger, on exprime au foulard sans laver, on sèche au tambour et les pièces sont réunies par l'apprêt.

Apprêt. — Les trois premières lames se donnent avec l'apprêt suivant :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
3 lit. extrait de sumac à 15° B.
0 k. 900 noir Coupier.
0 — 120 chrysoïdine.
12 lit. savon de colophane 4 %.
0 k. 200 alun.

Pour 200 litres.

Pour les deux dernières lames, on emploie un apprêt sans savon de colophane et sans alun ; on y ajoute, par 100 litres, 1 litre mélange gras G, dans le but de faciliter l'opération du cylindrage. La gelée d'alumine doit être moulue afin d'éviter les écailles et les picots blancs ; on la mélange avec soin à l'amidon et à une partie de l'eau avant d'y ajouter l'extrait de sumac, et le tout est bien mélangé avant l'intro-

duction des matières colorantes. On admet que la cuisson détermine la formation d'une laque alumino-tannique insoluble de noir Coupier qui contribue à la couverture et au bouchage du tissu. La couleur est ainsi plus solide que lorsque, comme cela se fait en Angleterre, on y met simplement le colorant d'aniline dissous dans l'eau.

Le savon de colophane (voir l'article similicuir) est ajouté à la fin de l'opération ; on termine par l'addition de l'alun préalablement dissous dans l'eau ; il se produit ainsi une émulsion très fine de résinate d'alumine dans l'apprêt ; l'effet obtenu est analogue à celui que l'on réalise dans le collage du papier.

L'apprêt pour les deux derniers passages est cuit à moitié avant l'addition du mélange gras G, qui doit être préalablement fondu afin de faciliter son incorporation dans la masse.

Lavallière 48.

Teinture. — Pour 3 pièces de 100 à 102 mètres.

1° Cachoutage.

90 lit. eau.
8 — bain de cachou 1/60.

Un tour au jigger à 60° C. ; on ajoute 1 litre de bain de cachou et on donne 3 tours.

2° Passage en couperose.

75 lit eau.
5 — sulfate ferreux à 100 gr. par litre.

3° Passage au bichromate.

60 lit. eau.
3 — bichromate de potasse à 100 gr. par litre.

3 tours au jigger à 50° C.
Laver 2 fois au jigger.

4° Rafleurage en couleur d'aniline avec :

35 gr. chrysoïdine.
16 — fuchsine.
35 — brun Bismark FF.
6 — violet 170.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon ordinaire.
8 — fécule.
2 — gélatine.
7 — gelée d'alumine.
1 lit. 1/2 extrait de sumac 15°.
0 k. 360 brun Bismark FF.
0 — 100 chrysoïdine.
0 — 60 noir Coupier.
0 — 25 violet 170.
12 lit. savon de colophane 4 %.
0 k. 200 alun.

Même observation que pour le noir 46 pour les deux dernières lames : suppression du savon de colophane et de l'alun, remplacés par le mélange gras G.

Violet 52.

Teinture. — Mordancer au foulard (2 tours) en extrait de sumac à 1/2° B. Fixer en émétique et teindre au jigger, après lavage, avec :

45 gr. violet 170.
1/2 lit. acide acétique. } Pour 300 m. de tissu.
52 lit. eau.

Apprêt. — Comme l'apprêt du violet 45, mais en employant seulement :

400 gr. violet 170 sans autres couleurs.

Le reste comme violet 45.

Vert 55.

Teinture. — Le pied comme au vert 57 ci-après ; après sumac et fer on teint par 3 pièces avec :

70 gr. bleu méthylène.
10 — chrysoïdine.
5 — noir Coupier.

Apprêt. — Comme vert 57, en employant comme matières colorantes d'aniline :

75 gr. bleu méthylène.
90 — vert solide O.

Vert 56.

Teinture. — Comme pour le vert 57 ci-après : on rafleure avec 60 gr. vert solide sans autre addition.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
2 — extrait de sumac 15°.
9 — 160 brun Bismark FF.
0 — 40 auramine.
0 — 12 vert solide.

Traitement comme pour le vert 57.

Vert 57.

Teinture. — Le tissu débouilli ou blanchi est séché, mis par paquets de 3 pièces et passé au foulard en extrait de sumac à 1° B., 2 tours à froid. On passe ensuite en couperose au jigger, avec 1 litre de sulfate ferreux à 100 gr. par litre pour 80 litres d'eau ; on donne un tour à froid, on ajoute 1 litre de solution de sulfate ferreux, on donne un second tour, on lave 2 fois à l'eau froide, puis on teint au jigger avec :

75 gr. vert solide O.
10 — violet 170. } Six tours à froid.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau.

On exprime au foulard sans laver, et on sèche au tambour.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
2 — extrait de sumac 15°.
0 — 100 chrysoïdine.
0 — 32 violet 170.
0 — 10 vert solide O.

Pour les deux dernières lames d'apprêt, on ajoute 1 p. % de mélange gras G.

Pour le tout dernier passage, on coupe souvent l'apprêt avec son volume d'apprêt non coloré. Ce vert est très employé, ainsi que les deux précédents. On les fait quelquefois sur des tissus très communs, qui exigent jusqu'à six lames d'apprêt. C'est au fabricant à calculer exactement son prix de revient ; il arrive souvent que pour ces articles spéciaux on arrive à un prix global moins élevé avec des tissus suffisamment duités qu'avec des calicots très clairs qui paraissent coûter moins cher, mais absorbent en main-d'œuvre et en produits plus que la différence, tout en donnant des résultats moins satisfaisants.

Brun 60.

Teinture — Cachoutage comme le Lavallière 48, mais en employant pour le rafleurage :

50 gr. fuchsine diamant.
25 — brun Bismark FF.
30 — chrysoïdine.
10 — violet 170.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau.

La couleur se donne en deux ou en plusieurs fois ; on donne 6 tours à froid, on exprime au foulard sans laver et on sèche au tambour.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
2 — extrait de sumac 15°
130 gr. violet 170.
10 — fuchsine.
20 — noir Coupier.
20 — brun Bismark FF.
12 lit. savon de colophane 4 %.
200 gr. alun.

Brun 61.

Teinture. — Comme pour le brun 60.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
2 — extrait de sumac 15° B.
120 gr. chrysoïdine.
60 — violet 170.
12 — fuchsine diamant.
12 lit savon de colophane
200 gr. alun.

Bleus 63 et 64.

Teinture. — La même pour les deux bleus.

On foularde en sumac à 1/2°, on fixe en émétique et on teint avec 75 gr. bleu marin pour 3 pièces.

Apprêt. — Pour 200 litres :

	63	64
Amidon	32 k.	—
Fécule.....	8 —	—
Gélatine.....	3 —	—
Gelée d'alumine....	6 —	—
Sumac 15°..... .	2 —	—
Violet 170.....	150 gr.	50 bleu méthylène.
Bleu marin...	150 —	100 gr. bleu marin.

Rouge 66.

Teinture. — Passer en extrait de sumac à 1/2° B. au foulard, fixer en émétique à 5 gr. par litre, et teindre par 3 pièces avec :

65 gr. fuchsine diamant.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau.

Apprêt. — Pour 200 litres.

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
8 — gelée d'alumine.
2 — sumac 15°.
0 — 300 fuchsine diamant.

Vert 69.

Teinture. — Mordancer au foulard en sumac à 1/2°. Fixer en émétique, et teindre par 3 pièces avec 65 gr. vert solide O.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
4 — gelée d'alumine.
1 — sumac 15°
0 — 160 vert solide O.
0 — 10 auramine.

Rubis 70.

Teinture. — Passer au foulard en extrait de sumac à 1° B. Fixer au jigger en acétate de zinc ou en émétique.

Laver au jigger et teindre par 3 pièces avec :

80 gr. brun Bismark FF.
55 — fuchsine diamant.
40 — chrysoïdine.
5 — violet cristallisé.
1/2 lit. acide acétique.
52 lit. eau.

Exprimer au foulard sans laver, et sécher au tambour.

Apprêt. — Pour 200 litres :

32 k. amidon.
8 — fécule.
2 — gélatine.
10 — gelée d'alumine.
2 — extrait de sumac 15°.
0 — 150 fuchsine.
0 — 150 chrysoïdine.

Vert 71.

Teinture. — Comme vert 69, mais on teint avec :

40 gr. vert solide O. } Pour 300 mètres.
40 — bleu méthylène. }

Apprêt. — Comme vert 69, en mettant, comme matière colorante :

75 gr. vert solide O.
80 — bleu méthylène.

Rouge 88.

Le Rouge 88 « common color » est destiné à concurrencer les « extra colors » 3 et 11 ; il est meilleur marché et est tout aussi solide et tout aussi brillant, lorsqu'il est fabriqué avec soin.

Teinture. — Le tissu blanchi et absolument net de toute tache ou salissure quelconque, est passé au foulard par 4 pièces avec :

180 gr. ponceau R.
450 — sel de cuisine.
21 lit. eau.

On donne deux tours à froid et on sèche au tambour.

Disons en passant que la grande consommation du rouge a fait étudier de meilleurs procédés de teinture ; il est certain que le procédé ci-dessus indiqué donne plutôt une *peinture*, une simple imprégnation, qu'une teinture réelle, fixée et solide. On a cherché à remplacer cette préparation par un fond plus résistant, par exemple du rouge de paranitraniline ou autres analogues. Le résultat est beaucoup meilleur, mais on n'y a pas en général donné suite, car les consommateurs habituels se contentent de l'article ordinaire et refusent de payer plus cher un avantage qui les laisse indifférents.

Apprêt. — Pour 200 litres :

35 k. amidon blanc surfin.
2 — gélatine.
25 — gelée d'alumine.
1 — alun.
1 — glycérine blanche.
1 — ponceau R.

Pour les deux dernières lames, on ajoute 1 % de mélange gras.

L'alun a pour objet de donner au rouge un ton plus vif et légèrement orangé.

Les formules que nous avons indiquées répondent exactement aux nuances des numéros correspondants ; il est néanmoins indispensable de les essayer en petit avant de les appliquer, car il arrive très souvent que les produits et les matières colorantes varient d'un pays à l'autre. Les laques, dont l'intensité varie considérablement suivant la teneur en eau, peuvent différer non seulement d'un fabricant à un autre, mais encore suivant la date de leur fabrication ; il est prudent de s'en rendre compte par un essai très simple. On conserve généralement dans un cahier spécial les *touches* faites sur papier blanc avec la laque additionnée d'une quantité connue d'épaississant ; ces touches permettent d'apprécier à la fois la nuance et l'intensité.

Il y a lieu aussi de tenir compte de la modification que subissent les nuances au gaufrage, qui éclaircit les couleurs foncées dans une proportion variable suivant les dessins.

La cuisson des couleurs d'apprêt se fait dans des cuviers en bois d'une hauteur plus grande que leur diamètre. Ces cuviers contiennent environ 250 litres. On se trouve bien de préparer pour chacun d'eux une jauge formée d'une simple latte où les hauteurs sont marquées de 10 en 10 litres par une ligne de clous en cuivre.

Le chauffage se fait par la vapeur directe, au moyen d'un barboteur amovible.

On commence par cuire sans couvrir la cuve, en brassant énergiquement la masse avec une spatule. Lorsque l'apprêt est épaissi, on couvre avec un couvercle en bois, que l'on peut au besoin charger d'un poids pour éviter les projections (dans certaines usines, l'ouvrier monte simplement sur le couvercle). On cuit alors à pleine vapeur ; deux à cinq minutes suffisent pour parachever la cuisson.

On enlève ensuite le couvercle et on agite la masse jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement homogène.

Dans cette opération, comme dans toutes celles qui ont trait à ce genre de fabrication, l'expérience de l'ouvrier ou de son contremaître est préférable aux plus minutieuses indications. Comme l'apprêt s'amincit notablement par la cuisson, il faut arrêter la vapeur au moment où la consistance est suffisante ; pour les premières lames, l'apprêt très épais convient mieux parce qu'il traverse moins le tissu, tandis que pour les dernières lames, il prend mieux sur le tissu déjà apprêté lorsqu'il est plus fluide, c'est-à-dire plus cuit.

On passe toujours l'apprêt au tamis de laiton avant l'emploi ; on se sert au besoin d'une série de tamis à numéros croissants.

L'apprêt s'emploie toujours à chaud ; on ne doit en préparer que la quantité nécessaire et immédiatement employable ; s'il en reste d'une opération précédente, on enlève la peau qui s'est formée à la surface, et on le mélange à de l'apprêt neuf.

Les pièces apprêtées sont humectées à la machine : l'apprêt prend mieux lorsque les pièces subissent cette préparation entre chaque lame. Lorsque l'on veut remettre la pièce en laize pendant le traitement, l'humectage doit être poussé à fond.

On met généralement les pièces par paquets de deux ou de trois : comme elles ne doivent subir aucun arrêt pendant leur passage sur la machine à apprêter, on colle au bout de chaque paquet une avant (ou arrière) pièce pouvant occuper un peu plus que le parcours du séchoir. On peut aussi adopter un dispositif spécial permettant

de dérouler la fin de la pièce et de coller la suivante sans interrompre la marche. Le collage se fait au moyen d'un empois d'amidon que l'on sèche rapidement au fer sur une plaque chauffée à la vapeur.

On vérifie avec soin la pièce apprêtée, et on enlève à la main, avec des outils appropriés, les grumeaux ou pellicules d'amidon, les nœuds, les fils traînants, et autres imperfections.

On passe plusieurs fois à la machine à humecter, et on laisse au repos au moins une nuit, en enveloppant les rouleaux ou paquets dans un garat; ce n'est que lorsque la pièce est bien uniformément imprégnée qu'on la soumet au cylindrage.

Cylindrage.

Les pièces doivent être convenablement humectées avant le cylindrage; le degré d'humidité nécessaire se reconnaît au toucher. Elles s'échauffent spontanément lorsque l'humectage est trop abondant et trop prolongé : il s'établit alors une véritable fermentation, accompagnée de taches dues au trésalage.

Le cylindrage à chaud atténue et peut même faire disparaître complètement les taches légères.

L'humectage exagéré peut produire un autre accident : l'apprêt se détache du tissu et se colle en larges plaques sur le cylindre chauffé.

Comme d'autre part les pièces insuffisamment humectées restent raides, et que le tissu ne se bouche pas entièrement au cours de cette opération, on voit de quelle importance est l'appréciation exacte du degré d'humidité qu'il est nécessaire d'obtenir et de maintenir.

On commence par cylindrer les pièces à l'envers, pour éviter un lustre trop accentué à l'endroit.

On ne cylindre l'endroit (sur le cylindre d'acier) qu'au dernier passage, à moins qu'un brillant spécial ne soit exigé, comme cela se produit quelquefois pour les pièces destinées à être livrées unies, sans gaufrage final.

Les pièces ne sont séchées complètement au cylindrage que dans le cas où elles doivent être livrées telles, ou lorsqu'on veut les conserver en magasin avant le gaufrage. Les pièces qui doivent être gaufrées immédiatement après le cylindrage se comportent mieux lorsqu'elles conservent une certaine dose d'humidité, grâce à laquelle le gaufrage donne une empreinte plus nette et plus durable que si les pièces étaient gaufrées à l'état sec.

Les pièces sont vérifiées à nouveau entre le cylindrage et le gaufrage; on ne doit y laisser aucune épaisseur, aucun pli qui, en s'incrustant sur le rouleau de papier du métier à gaufrer, produiraient des « blessures » dont l'empreinte se répéterait d'une façon régulière sur toute la pièce.

Les enrouloirs sur lesquels se fait cette vérification sont munis d'un dispositif permettant de soumettre les pièces à l'action de la vapeur, afin de les ramollir quelque peu et de les mieux prédisposer au gaufrage. Ce léger vaporisage a également pour but d'atténuer l'excès de brillant occasionné par le cylindrage.

Gaufrage (Embossing)

Le gaufrage est la dernière opération subie par les toiles pour reliure; comme il a pour effet de masquer, en partie tout au moins, les défauts des pièces, lorsque dans une même partie on a à la fois des pièces à gaufrer et d'autres à livrer en uni, on choisit de préférence, pour ce dernier lot, les pièces les plus parfaites, comme il a été dit déjà à propos du similicuir.

Le métier à gaufrer se compose essentiellement de deux rouleaux : l'un en cuivre ou en acier, portant gravé en creux le dessin de gaufrage, l'autre en papier ou en coton comprimé, formant la contre-partie. Le diamètre du cylindre métallique est partie aliquote du diamètre du cylindre en papier, afin que l'empreinte une fois établie reste nette et ne s'écrase pas. La pression est donnée par leviers ou par des vis. On ne peut pas changer de rouleaux gravés dans un métier à gaufrer ordinaire comme dans une machine à imprimer : chaque rouleau est fixé dans un métier spécial, ce qui, dans les usines importantes, entraîne l'immobilisation d'un capital qui n'est pas négligeable. Il existe pourtant des métiers à gaufrer à rouleaux interchangeables; leur adoption peut procurer une notable économie.

La vitesse des métiers à gaufrer est d'environ 4 mètres par minute; on ne peut pas l'augmenter sensiblement, car le gaufrage serait moins net et moins régulier.

Il arrive fréquemment que l'on ait à gaufrer des pièces déjà couvertes d'un dessin. Lorsque le dessin primitif est plus fin que celui qui doit le remplacer, on peut gaufrer sans autre opération ; mais, en général, il vaut mieux cylindrer d'abord les pièces préalablement humectées.

Le gaufrage fait perdre les pièces en longueur ; plus le dessin est profond et plus cette perte est sensible. Le genre de dessin a aussi une influence sur ces variations : un mille-raies en long modifie à peine la longueur de la pièce, tandis que, s'il est en travers, il diminue très notablement cette longueur.

Les dessins qui travaillent beaucoup ont besoin d'être rafraîchis de temps en temps, car le rouleau de papier s'efface assez rapidement; on mouille alors ce dernier avec de la colle tiède à 1 %, et on le fait marcher en chauffant le rouleau métallique.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les détails de la préparation et de l'application des apprêts colorés. Nous dirons seulement, pour terminer, que les indications qui précèdent peuvent être modifiées suivant les besoins et d'après l'expérience.

Les épaississants les plus variés peuvent s'appliquer à ces articles, et leur donner quelquefois des qualités spéciales; c'est ainsi que, par exemple, on a pu appliquer avec succès des apprêts à l'albumine, à la caséine, aux amidons solubles, etc., etc.

Nous pensons que les renseignements contenus dans notre travail suffiront amplement à guider tous ceux qu'intéresse cette industrie, un peu limitée jusqu'à ces derniers temps, mais qui devient de jour en jour plus importante.

Nomenclature des principaux dessins de gaufrage.

AA. Moire antique.
B. Echelle.
BB. Petit chagrin.
C. Sablé.
D. Écaille.
F. Mille-raies pointillé en largeur.
FF. Poudre.
G. Maroquin anglais.
GG. Grain de soie moyen.
H. Quadrillé.
I. Moire française.
LL. Quadrillé fantaisie diagonale.
M. Chagrin.
N. Maroquin du Levant.
NN. Grain long.
O. Reps pointillé.
OO. Maroquin.
P. Gros quadrillé.
Q. Gros milleraies brisé largeur.
R. Rayure en longueur.
S. Grain de soie fin.
T. Milleraies fin en longueur.
V. Grain de toile gros.
W. Chagrin allemand.
Z. Petit maroquin.

O. Piequet.

LA TEINTURE DES COTONS EN ROUGE D'ANDRINOPLE

Par M. Francis-J.-G. BELTZER,

Ingénieur-Chimiste.

(9e article.)

2° Rouges d'Andrinople de qualités ordinaires.

Nous diviserons ce chapitre en deux autres traitant :

1° Des rouges d'alizarine indégorgeables.
a. Sur coton ordinaire.
b. Sur coton mercerisé.

2° Des rouges d'alizarine bon marché.

Comme nous l'avons vu déjà précédemment, ils sont surtout employés par les tissages mécaniques qui exigent surtout des rouges de qualités moyennes, assez bon marché pour être avantageusement employés.

En général, les rouges indégorgeables sur cotons mercerisés sont employés pour trame, pour obtenir des effets brillants fantaisies, avec d'autres fils mercerisés ou ordinaires. Les rouges sur cotons ordinaires sont employés en chaîne, ils doivent être aussi indégorgeables et ne pas tomber dans la colle-gélatine ou les apprêts destinés à l'encollage de ces fils.

Les rouges absolument ordinaires et bon marché, non indégorgeables, sont surtout employés pour gros tissus; ils visent surtout les genres étoffes à carreaux rouges et blancs ordinaires pour tabliers ou pour tissus d'exportation.

1 *a*. Rouges d'alizarine indégorgeables sur coton ordinaire.

Nous donnons ci-dessous la marche type à suivre pour ce genre.

Les cotons sont débouillis fortement aux lessives de soude, bien lavés et essorés.

On les passe en huile (sulforicinate d'ammoniaque) 8 %, on les essore à fond et on les sèche.

On les passe ensuite à la machine à mordancer, mordant d'alumine habituel sans tartrate d'étain, on essore et sèche fortement.

On lave à grande eau pour imbiber fortement, et on teint avec :

8 ou 10 % alizarine.
3 ou 4 — pâte de bioxyde d'étain.
2 ou 3 — sulforicinate.
0,7 à 1 — d'acide acétique à 40 %.

On vaporise, savonne et sèche fortement. On passe ensuite au savon de dégorgeage, lave à grande eau, essore et sèche.

Remarque. — Au lieu d'employer le sulforicinate d'ammoniaque, on peut également employer d'autres huiles sulfonées meilleur marché, telles que les huiles d'arachnide, de colza, l'oléine commerciale, etc.

Dans le cas d'oléine commerciale, il faut réduire la proportion à employer de 8 % à 4 %, car, dans ce cas, cet acide sulfo gras est beaucoup plus concentré, et avec une proportion de 8 % il deviendrait presque impossible de passer les cotons.

Prix de revient aux 100 k.

Débouillage	5 »	
Huilage	5 »	
Mordançage	5 »	
Teinture	25 »	à 30 »
Vaporisage, savonnage, dégorgeage	25 »	30 »
	65 »	75 »

Avec des huiles meilleur marché, le prix de revient peut être baissé de 1 ou 2 fr. environ.

Dans la production de ces rouges il n'y a aucune remarque spéciale à faire. Il faut toujours avoir soin d'éviter la présence du fer dans les produits que l'on emploie, de façon à obtenir le plus de vivacité possible. On ajoute quelquefois un peu de tartrate d'étain au mordant d'alumine, mais, dans ce cas, le prix de revient est majoré d'autant.

Pour avoir des rouges bien unis, il est urgent de bien sécher sur l'huile sulfonée, et laisser quelque temps sur le mordant d'alumine. De plus, il faut bien laver et bien imbiber les cotons sur mordants, si on veut obtenir une teinture régulière.

b. Rouges d'alizarine indégorgeables ordinaires sur cotons mercerisés.

Si on veut appliquer cette méthode sur cotons mercerisés, on opère d'abord le déferrage énergique à l'acide sulfurique et sel d'étain, on lave ensuite à grande eau et passe en huile de composition suivante :

Pour 100 k. de coton :

8 k sulforicinate d'ammoniaque.
4 — huile tournante oxylique.
2 lit. ammoniaque.

bien mélangés, de façon à former une pâte homogène; on ajoute ensuite le mélange suivant :

1 k. acide tartrique.
1 — sel d'étain.
2 — ammoniaque, comme nous l'avons vu précédemment.

On parfait au volume de 100 litres si les cotons à passer sont secs, ou 50 litres s'ils sont simplement essorés. On reponchonne par litre ou 1/2 litre.

On essore et sèche fortement.

On passe ensuite en mordant d'alumine habituel avec ou sans tartrate d'étain; on essore et sèche fortement. On laisse séjourner les cotons quelques jours sur le mordant sec pour qu'il se forme des oxydes, adhérant fortement à la fibre, pouvant supporter le savon de dégorgeage sans inconvénient pour l'unisson de la teinture.

On lave ensuite à grande eau pour bien abreuver les cotons, et on procède à la teinture en alizarine avec :

8 ou 10 % alizarine 2AG.
3 ou 4 — pâte d'étain.
2 ou 3 — sulforicinate d'ammoniaque.
0,7 ou 1 — acide acétique.

On vaporise 2 heures à 2 k. de pression, on savonne et sèche fortement. Les cotons sont ensuite passés au savon de dégorgeage et lavés à grande eau, essorés et mis à sécher à l'air.

Remarque I. — On peut également, pour ces rouges, employer des huiles sulfonées de plus basse qualité, ainsi que des huiles tournantes ordinaires d'arachide; mais il faut toujours avoir soin, dans la préparation de l'huile, d'effectuer le mélange de sulforicinate ou de sulfo-oil avec une huile non sulfonée ou tournante naturelle. De ce mélange, employé en proportions convenables, dépend l'unisson et la vivacité de la nuance.

Plus la proportion d'huile naturelle tournante est forte, plus l'uni de la nuance est parfait; mais cependant, il ne faut pas dépasser une certaine limite, car la vivacité diminue à mesure que cette proportion augmente, et le ton devient plus violacé.

Si au contraire le sulfo-oil est en trop grande proportion par rapport à l'huile naturelle, l'uni de la nuance est moins bon, mais la vivacité plus belle, et le ton tire plus sur le rouge ponceau vif. Pour rester dans une bonne mesure, on peut employer 2/3 de sulforicinate pour 1/3 d'huile tournante naturelle, en ayant soin de sécher fortement sur l'huile, et laisser les cotons quelque temps à l'air.

Remarque II. — Lorsque les cotons ont été dégorgés au bain de savon stanneux, bien lavés et essorés, il faut, autant que possible, les sécher à l'air dans un endroit abrité, pour que la dessiccation de la laque ne soit pas poussée trop loin. De cette façon on conserve une belle vivacité à la nuance. En effet, une laque trop séchée aux séchoirs devient terne et perd son brillant; il faut, pour lui faire reprendre sa vivacité et son éclat, exposer les cotons à l'air, dans un endroit frais, où ils puissent reprendre l'humidité favorable à la beauté de la nuance.

Cette remarque est d'un intérêt capital, car bon nombre de teintures de ce genre, qui sont très belles et très vives au sortir de l'essorage et encore humides, deviennent ternes et piquées lorsqu'elles sont séchées trop fortement (points qui sont d'une grande importance).

Prix de revient aux 100 k.

Débouillage, mercerisage, déferrage	60	»
Huilage	7	»
Mordançage	5	»
Teinture	25	»
Vaporisage, savonnage et dégorgeage	25	»
	122	50

Pour ces qualités de rouges, on peut encore combiner plusieurs procédés, dont quelques-uns ont été donnés dans le chapitre précédent, en passant les cotons en aluminate-oils pour huilage et mordançant en mordant habituel. On peut également passer en acide tannique et mordant, etc., etc., tous ces procédés sont d'ailleurs plus coûteux, et ne visent pas le bon marché que l'on cherche surtout à obtenir, tout en conciliant, autant que possible, la qualité moyenne que l'on s'impose.

Pour quelques-uns de ces rouges, demandant une grande vivacité, on fait précéder les opérations du huilage et mordançage, d'un pas-

sage au tannin et sel d'étain au sortir de l'essorage, et suivant les opérations du mercerisage et du déferrage.

Les cotons déferrés, lavés et essorés sont passés dans une solution tiède de 1 p. °/₀ de tannin en poudre, 50° C., on tord et essore, puis on passe en solution de 1 °/₀ de sel d'étain bien limpide et tiède 50° C., on tord et essore. On passe alors en huile comme d'habitude, mais sans ajouter le tartrate d'étain ammoniacal :

8 °/₀ sulforicinate d'ammoniaque.
4 — huile tournante.
2 — ammoniaque.

On essore, sèche, et on continue les opérations comme précédemment.

On peut encore passer en tannin et émétique, au lieu de tannin et sel d'étain, et on procède de la même façon pour les autres opérations; seulement, la composition de l'huile contiendra cette fois le tartrate d'étain ammoniacal.

Ces tannages primitifs ont surtout pour but de combattre l'influence du fer, et d'introduire un tannate d'étain favorable à la vivacité de la nuance rouge-ponceau et à son unisson. Mais ils ont l'inconvénient de nuire à l'effet brillant du mercerisage qui ne revient pas aussi bien, après le dégorgeage, comme par l'emploi des premiers procédés sans tannin.

Observations sur la pratique de la teinture en rouge ordinaire.

Modifications.

Les cotons débouillis comme à l'habitude, lavés et essorés, sont passés en huile sulforicinate AzH^3 7 °/₀ tiède, en cuve et piétinés de façon à les imprégner parfaitement. On essore et sèche à 60° C. ou 70° C.

Ils sont ensuite passés au mordant d'alumine tiède à 35° C., de la même façon, et piétinés pour que l'imprégnation soit parfaite. On laisse séjourner les cotons une nuit dans le mordant, puis on essore et sèche à 60° C. environ.

Les cotons séchés sur mordants, sont exposés quelque temps à l'air pour que l'acide acétique s'évapore complètement, puis on les passe en émulsion de craie à 30-35° C. à la machine, pour bien les mouiller et fixer le mordant d'alumine.

L'émulsion de calcaire ou de craie est obtenue en délayant du calcaire en pains dans de l'eau tiède; on maintient constamment en suspension par une agitation mécanique. Dans ces conditions, le coton mordancé à l'alumine se mouille de suite, et le mordant se fixe parfaitement. On lave à grande eau et on teint en barque avec :

7 à 8 °/₀ alizarine.
0,5 à 1 — tannin dissous, et
0,5 à 1 — sulforicinate.

1/2 heure à froid.
1 heure pour monter la température du bain de teinture jusqu'à 70° C. à 75° C.; on lève les cotons, essore et sèche.

On vaporise et on avive dans une cuve à lessiver sous pression avec une solution de sel Solvay et savon, dans l'eau distillée.

Remarque I. — Dans ce procédé, le passage en craie a pour but de fixer le mordant d'alumine et mouiller les cotons facilement, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on lave simplement les mordants séchés à l'eau froide.

Remarque II. — Dans quelques cas, on effectue des teintures sans huilages préalables. Un simple mordançage à l'acéto-sulfate d'alumine et une teinture jusqu'à ébullition. Le vaporisage est alors inutile, car la laque ne s'avive pas plus d'une façon que de l'autre ; elle reste mate, terne et sans aucun brillant.

Comme nous l'avons vu, le vaporisage ayant surtout pour but d'opérer la fusion avec l'huile de la laque alizarate d'alumine, il est à prévoir que sans huile, celle-ci doit paraître terne et sèche. Dans le cas contraire, elle offre l'aspect d'une couleur mate que l'on aurait passée au vernis. L'effet physique de la lumière la présente, vue comme à travers un corps transparent. C'est pour cette cause également, que les cotons en rouge d'alizarine paraissent beaucoup plus vifs lorsqu'ils sont à l'état mouillé, que lorsqu'ils sont secs. Aussi, on devra éviter de les sécher trop fortement à la fin et, autant que possible, sécher à l'air, pour que la laque conserve un léger état d'hydratation qui lui donne l'aspect uni qu'elle doit présenter. En sortant de la sécherie, au contraire, les rouges paraissent toujours barrés, mal unis, sans vivacité et sans brillant; aussi doit-on leur laisser reprendre leur état hygrométrique à l'air humide, avant de les empaqueter pour les livrer au commerce.

2° Rouges d'alizarine bon marché.

Procédés rapides.

1er procédé, basé sur les procédés habituels.

Les cotons sont débouillis comme d'ordinaire au sel Solvay, et un peu de sulforicinate. Lavés à grande eau et essorés.

On les passe en huile sulfonée, 2 °/₀ sulfo-oléine-ammoniacale, essore et sèche fortement, puis en mordant d'alumine facilement décomposable; on essore simplement et laisse séjourner les cotons 24 heures environ sur le mordant, sans les sécher; ce mordant se décompose à l'état humide, on lave et on teint avec :

7 à 8 °/₀ alizarine 2AG.
3 — pâte d'étain.
2 — sulforicinate.
0,5 — acide acétique.

on vaporise, lave et sèche.

Modifications. — 1° On peut supprimer le débouillage et obtenir des rouges à 35 fr. les

100 k.; 2° Le procédé teint précédemment donne d'assez bons résultats, mais malgré l'économie de main-d'œuvre qu'il procure, si on veut obtenir un rouge bien uni et bien vif, il faut au préalable passer les cotons en solutions tanniques. La solution de tannin est faite à 1 % et on terrine à 50° C., on tord et essore; on passe ensuite dans le mordant-huile. On obtient alors un précipité de tannate d'alumine-stanneux, d'un beau jaune doré bien uniforme, qui possède beaucoup plus d'affinité pour l'alizarine, et permet d'obtenir une laque bien plus vive, plus uniforme et plus solide.

Autres procédés rapides.

Certains procédés consistent à opérer sans teinture proprement dite; on imprègne les cotons avec une dissolution ammoniacale d'huile sulforicinate et d'alizarine en proportion convenable, pour obtenir sur la fibre une laque à à 7 ou 8 % d'alizarine; on essore fortement et on sèche. On passe ensuite en mordant, on sèche et vaporise; la nuance se développe, et on obtient ainsi un rouge sans teinture.

Dans d'autres cas, on imprègne un aluminate-oil contenant en dissolution la quantité d'alizarine convenable, on sèche, laisse à l'air et on vaporise, on obtient encore dans ce cas, un rouge sans teinture préalable. Mais ces procédés ne s'appliquent pas avantageusement sur fils de coton, et on obtient toujours des rouges maigres, mal unis, et de nuances ternes. A mon avis, je pense qu'il faut toujours mieux s'en tenir aux procédés avec teinture.

Remarques. — Il est évident qu'on peut, avec la grande quantité de combinaisons, élaborer un nombre incommensurable de procédés. Certains teinturiers font subir aux cotons mordancés, une opération spéciale appelée dégommage, qui a pour but de précipiter l'alumine sur la fibre avant la teinture, soit par un passage au lait de carbonate de chaux, ou en arséniate de soude, ou même en chlorhydrate d'ammoniaque, mais si on peut éviter cette opération qui complique encore la manutention des cotons, je pense qu'elle n'est pas indispensable, et les rouges obtenus sont aussi beaux que ceux qui ont subi ces opérations.

Dans d'autres cas, un procédé consiste à passer les cotons mordancés à la presse hydraulique pour mieux faire pénétrer les mordants et mieux les fixer; de ce fait, ils doivent obtenir ainsi un rouge indégorgeable; mais jusqu'à présent, les rouges ainsi obtenus dégorgent tout autant. Seul, le procédé de les savonner dans un savon de composition spéciale avec l'étain ou un oxyde métallique approprié les rend pratiquement indégorgeables. On a essayé également un savon composé de colophane, sel d'étain et lessive caustique pour le dégorgeage; mais ce dernier savon, quoiqu'il satisfasse à ce but, rend les cotons durs au toucher et âcres.

Je terminerai ici cette étude, qui certainement n'a pas la prétention de donner la foule de procédés et conditions à réaliser pour atteindre la perfection, mais comme toujours, et en pratique, c'est en exécutant les opérations elles-mêmes que le teinturier peut s'assurer de l'accomplissement parfait des conditions indispensables à la bonne marche des mises.

Pour les rouges bon marché, celle-ci a moins d'importance, attendu qu'on arrive toujours à faire du rouge. Mais pour les belles qualités, et surtout pour les rouges à 6 ou 7 bains d'huile, la surveillance des opérations doit être très minutieuse, et malgré cela, bien souvent, les premières mises ne sont jamais aussi belles que celles qui suivront.

Il faut suivre cependant et, peu à peu, les huiles se font, elles vieillissent; les bains blancs ou émulsions sont plus chargés en avances, et l'oxydation se fait plus facilement.

Prix de revient aux 100 k.

Débouillage, etc	5	»
Huilage	2	»
Mordançage	3	»
Teinture	20	»
Vaporisage, lavages, etc	10	»
Total	40	»

2e procédé rapide.

1 seul mordançage.

Les cotons débouillis et lavés sont passés en mordant aluminate-oil de composition ci-dessous.

Pour 100 k. de coton :

15 k. alun d'ammoniaque.
22 lit. 500 lessive caustique à 36° B.
10 — sulforicinate d'ammoniaque.

Ajouter une pâte d'oxyde stanneux, obtenu en précipitant :

1 k. sel d'étain par
1 lit. d'ammoniaque et faire un volume de 100 lit. en ajoutant de l'eau.

Les cotons sont passés dans ce mordant-huile bien tordus et essorés fortement; on sèche et laisse quelques jours à l'air, les cotons séchés. On lave à grande eau et teint avec :

7 à 8 % alizarine 2AG.
3 à 4 — pâte de bioxyde d'étain.
2 à 3 — de sulforicinate de NH^4.
1 à 1,5 % acide acétique.

On vaporise, lave et sèche fortement. On obtient ainsi un rouge bien uni et d'exécution rapide.

Prix de revient aux 100 k.

Débouillage	5	»
Huilage, mordançage	15	»
Teinture	20	»
Vaporisage, lavages, etc	10	»
Total	50	»

Enfin, une foule de considérations analogues, dont j'ai indiqué autant que possible dans le courant de cette étude le desideratum, sont à exécuter. A cette condition seule, on parviendra, avec un peu de patience, à exécuter de très belles nuances vives, solides et indégorgeables ; mais il est nécesseire de poursuivre le but avec persévérance si on veut aboutir à un bon résultat, quand même les deux ou trois premières mises ne seraient pas bien conditionnées.

Pour les teintures sur cotons mercerisés, il est nécessaire et indispensable que le mercerisage soit beau et exécuté bien régulièrement, sans quoi il devient difficile d'obtenir l'unisson ; les rouges ressortent barrés. Au contraire, un mercerisage à forte tension bien égale sur tous les filaments donne des rouges de toute beauté.

Enfin, malgré le nombre incommensurable de procédés élaborés ou que l'on peut élaborer, le champ est encore très vaste aux recherches pratiques, et il reste ouvert à la sagacité des chimistes pour les perfectionnements économiques ou les perfectionnements dans la qualité, ou même la réunion de ces deux conditions ce qui est encore mieux.

(*Fin.*)

NOUVELLES COULEURS

Indigo au Soufre B (*Actien. Ges. Berlin*).

(*Éch. n° 131.*)

Ce colorant, dont les nuances se rapprochent beaucoup de celles de l'indigo, se teint, pour bleu foncé, de la manière suivante :

4 k. 500 indigo ou soufre B.
0 — 450 soude caustique 40° B.
13 — 450 sulfure de sodium crist.
4 — 500 soude Solvay.
27 — sulfate de soude calc.

On délaye le colorant avec la soude caustique et un peu d'eau bouillante ; on ajoute le sulfure de sodium et fait bouillir jusqu'à dissolution complète. Ajouter le carbonate de soude, faire bouillir et verser dans le bain de teinture, qui renferme en liquide 20 fois le poids du coton.

On teint 1 heure à 90-95° ; on essore et lave immédiatement à l'eau froide 3 ou 4 fois.

Passer en :

1 °/₀ bichromate de potasse.
3 — sulfate de cuivre.
1 — acide acétique.

1/2 heure au bouillon, rincer 2 fois, dont la seconde avec 3 °/₀ de carbonate de soude, essorer et sécher.

La solidité du bleu ainsi traité est bonne au lavage, à l'eau bouillante, au foulon. Les acides, la transpiration le rougissent légèrement. La solidité à la lumière et au frottement est bonne. Le magasinage, par suite de la présence de gaz acides, rougit les parties en contact avec l'air. Mauvaise solidité en chlore.

Sel d'indigo T (*Kalle*).

(*Éch. n° 132.*)

Ce sel d'indigo s'emploie comme les précédentes marques ; notre échantillon a été imprimé avec 25 gr. sel d'indigo T.

Flavophosphine G, 2G, GC, 4G, R et RP (*Mesteir, Lucius, et Brüning*).

(*Éch. n°s 133 à 136.*)

Les nuances de cette nouvelle série de colorants basiques vont du jaune d'or à l'orangé. Ils teignent le coton mordancé au tannin et servent à l'obtention de l'article tannin rouge. Ils teignent aussi le cuir.

Pour les tissus, on les foularde au jigger deux fois dans une solution de tannin à 20 gr. par litre et chauffée à 80° C., on laisse reprendre 2 h., puis on passe en tartre émétique à 10 gr. par litre, on rince bien et teint avec 1 °/₀ colorant et 3 °/₀ acide acétique en entrant à froid et montant lentement à 80° C.

On peut associer aux flavophosphines d'autres colorants basiques.

Les nuances obtenues résistent bien au lavage et au fouton ; celle aux alcalins laisse à désirer, aussi faut-il éviter les savons alcalins si l'on veut savonner. La solidité de la lumière est suffisante ainsi que celle au chlorage nécessaire aux blancs d'impression.

Anthracyanines DL, BL, FL et 3FL (*F. Bayer*).

(*Éch. n°s 137 à 140.*)

Ces colorants pour laine se teignent avec addition de 15 °/₀ de bisulfate de soude : on prend 4 °/₀ de colorant. La marque DL donne un bleu-marine très plein : la marque BL un bleu-marine rappelant l'indigo et la marque FL un bleu-marine verdâtre.

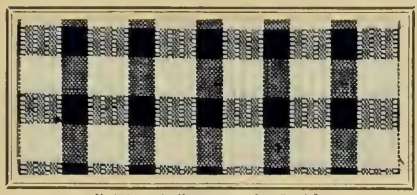
La résistance à la lumière est bonne ; celle aux acides, alcalis, décatissage et repassage, est convenable.

Ces colorants peuvent être employés dans l'impression directe sur laine. Les teintures sur laine sont rongées en bleu vert par le sel d'étain, en rouge par la poudre de zinc.

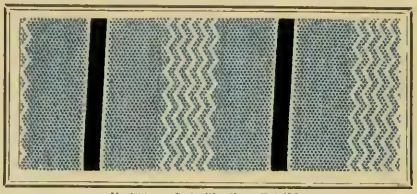
Noir naphtamine SE, noirs naphtamines solides BE et GE, noir naphtamine direct FF (*Kalle*).

(*Éch. n° 142.*)

Le noir naphtamine SE, en teinture directe, fournit un noir verdâtre sans intérêt ; mais, par diazotation et copulation avec le β-naphtol ou la *m.*-toluylènediamine, il fournit des noirs bleutés dans le premier cas, foncés dans le second, qui sont très solides à la lumière.



N° 131. — **Indigo au soufre B** [*A.*].



N° 132. — **Sel d'indigo T** [*K.*].

N° 133. — **Flavophosphine 4 G** (1 0/0) [*M. L. B.*].

N° 134. — **Flavophosphine 2 G** (1 0/0) [*M. L. B.*].

N° 135. — **Flavophosphine G** (1 0/0) [*M. L. B.*].

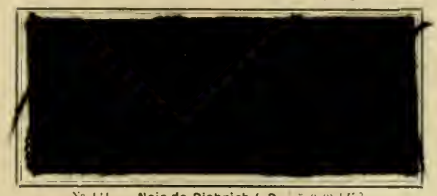
N° 136. — **Flavophosphine R** (1 0/0) [*M. L. B.*]

N° 137. **Anthracyanine 3 F L** (4 0/0) [*By.*]

N° 138. — **Anthracyanine F L** (4 0/0) [*By.*].

N° 139. — **Anthracyanine B L** (4 0/0) [*By.*].

N° 140. **Anthracyanine D L** (4 0/0) [*By.*].



N° 141. — **Noir de Biebrich 4 B** (5,5 0/0) [*K*].

N° 142. — **Noir naphtamine direct F F** (3 0/0) [*K.*].

Les noirs BE et GE donnent de belles nuances par développement β-naphtol.

Le noir naphtamine direct FF se teint sur bain de sel marin (8 gr. par litre) ou de sulfate de soude (10 °/₀ avec 2 à 5 gr. de soude). Ce noir supporte bien le décatissage sans diminuer d'intensité et sans changer de nuance.

NOIR POUR LAINE DN (*Kalle*).

Il s'emploie comme le noir DG, mais en doublant la dose de colorant.

AZO BLEUS A L'ACIDE 3 BO ET 3 B CONC. (*Meister, Lucius et Brüning*).

La marque 3C conc. possède la concentration double de la marque 3 BO. On teindra donc avec 1,5 °/₀ du premier ou 3 °/₀ du second, avec addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

Les teintures sont solides au frottement et au lavage; mais la résistance à la lumière est ordinaire et celle à l'acide, médiocre. En résumé, ce colorant semble loin d'être bon teint. Les teintures se rongent bien à l'hydrosulfite NF.

NOIR POUR LAINE DG (*Kalle*).

La teinture se fait avec :

3 °/₀ noir DG.
10 — sulfate de soude.
6 — acide acétique 50 °/₀.
1 — acide sulfurique.

On peut ronger en couleurs au moyen du sel d'étain associé à la chromine G pour le jaune, à un mélange de safranine AG et de rosinduline 2 G pour le rouge, etc.; on vaporise 1 heure.

On peut aussi imprimer le noir sur laine chlorée teinte en uni, en écarlate crocéine 3 BX (3 °/₀), par exemple. La couleur renfermera :

300 gr. britishgum.
40 — noir DG.
10 — oxalate d'ammoniaque.
650 — eau.

On vaporise 1 heure en vapeur humide et lave. La même couleur peut s'employer sur fond blanc, ou pour le chinage des écheveaux : la laine est chlorée dans les deux cas.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 5 octobre 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Fél. Binder, Léon Bloch, Alph. Brand, C.-F. Brandt, Jules Brandt, Jos. Dépierre, Georges Forel, Albert Frey, Rob. Hæffely, Albert Keller-Dorian, Ernest Keller, Edouard Kopp, Émilio Nœlting, Paul Richard, Henri Schmid, Gust. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Ch. Weiss, Georges Wyss, Louis Zuber, Ferd. Oswald ; total : 23 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Gommes solubles et insolubles, leur décoloration :

A. Stœcklin. — Dissolution de la gomme dans l'eau acidulée (HCl) et traitement par un courant de chlore. — Pli cacheté N° 751, du 24 octobre 1894, renvoyé à l'examen de M. Ferdinand Scheurer.

E. Guérin. — Les gommes solubles sont traitées par le chlore gazeux ; on neutralise ensuite l'acide HCl formé.

Les gommes insolubles sont mises à l'état de mucilage et traitées de même, mais, avec l'aide de la chaleur, la décoloration et la dissolution sont simultanées. — Pli cacheté N° 763, du 12 février 1894, renvoyé à l'examen de M. Ferdinand Scheurer.

Dérivés diazoïques de l'acide gallique et du tannin. Ch. Gassmann et Dr G. Weiss. — L'auteur décrit un nouveau mode de formation. — Pli cacheté N° 759, du 6 décembre 1893, renvoyé à l'examen de MM Georges Forel et J.-R. Geigy.

Enlevages colorés sur rouge de paranitraniline au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde (hydraldite). Kurz. — Pli cacheté N° 1141, du 13 janvier 1904.

Chromate de plomb enlevage sur rouge de paranitraniline :

I. Impression d'une couleur à la gomme, hydraldite et nitrate de plomb, vap., passage CaO, chromage.

II. Couleur à l'albumine, hydraldite et chromate de plomb.

III. *Rose à l'albumine.* Rose F (Thann-Mulh.), albumine et hydraldite, vap., laver.

L'outremer, et presque toutes les autres laques, sont détériorés par l'hydraldite.

IV. *Enlevages (couleurs basiques) sur rouge de paranitraniline.* On imprime sur rouge fini les couleurs à la gomme, hydraldite et matières colorantes suivantes :

Bleu méthylène N, Auramine O, Rhodamine 6g.

Ces couleurs sont imprimées sur rouge de para — préparé en tannin, — passage final en émétique.

Ou bien on les imprime sur tannate d'antimoine.

On peut également — et c'est la méthode la plus expéditive — les imprimer sur rouge de para, vaporiser et passer en émétique.

Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Fébrifuge nouveau, la diaméthyldiphénylénéthylidènediamine. Gassmann. — Pli cacheté N° 758, du 4 décembre 1893, renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Matières colorantes de la famille des oxazines. E. Nœlting. — Pli cacheté N° 742, du 28 août 1893, renvoyé à l'examen de MM. Vaucher et de la Harpe.

Procédé pour la préparation d'une matière première pour colorants. Jean Walter. — Pli cacheté N° 746, du 10 octobre 1893, renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

ROUEN. — *Séance du 9 septembre 1904.*

La séance est ouverte à 5 heures 15 sous la présidence de M. Reber père, président.

Sont présents : MM. Balanche, Blondel, Broc, Gasly, Justin-Mueller, Lecœur, Le Roy, Masure fils, L. Rouen, H. Schultz ; total : 11 membres.

Absent et excusé : M. F. Miray.

Biographie de M. Benner. — Adressée à notre Société par son auteur, M. Léon de Vesly, M. le Président en donne lecture et adresse au nom du Comité ses remerciements à l'auteur. Cette biographie a été

faite pour la Société libre d'Émulation du Commerce et de l'Industrie du département de la Seine-Inférieure dont M. Benner faisait partie, et elle fait principalement ressortir le vif intérêt pour les arts qu'avait ce dernier.

M. le Président rappelle que deux de nos collègues, MM. Balanche et E. Blondel, préparent une biographie de la vie industrielle de ce regretté collègue, qui fut pendant longtemps un membre très actif de notre Comité et en outre un bienfaiteur de la Société Industrielle à laquelle il fit plusieurs donations.

Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements. — La Société a reçu un programme de ce Congrès qui se tiendra à Alger en 1905.

Ce programme a été déposé au secrétariat où les membres peuvent en prendre connaissance.

Boîte aux Lettres. — Le Comité examine les dernières questions posées, d'abord la question n° 15 concernant le moyen de liquéfier une gelée de lichens et la possibilité de gélifier à nouveau un extrait de lichens liquéfié.

Une discussion très intéressante s'est engagée à ce sujet à laquelle prirent principalement part MM. Balanche, E. Blondel, Le Roy et Justin-Mueller. Ce dernier dit, au sujet de la possibilité de gélifier à nouveau, qu'un colloïde, lorsqu'il a été traité chimiquement ou bactériologiquement pour être liquéfié, subit une transformation complète et que le produit qui en résulte ne peut pas, du moins par nos connaissances actuelles, être ramené à l'état primitif, soit ne peut pas être gélifié à nouveau. Le Comité, pour l'ensemble de la réponse estime que la question posée n'est pas suffisamment explicite et prie le demandeur de la préciser.

La question n° 16, demandant quel est le moyen le plus pratique d'extraire l'alcool des mélasses de cannes à sucre, est ensuite examinée. Elle provoque également une discussion très animée et le Comité conclut qu'une réponse pourra plus aisément être donnée par une Société s'occupant spécialement de ces questions, telle que l'Association des Chimistes de sucreries et de distilleries.

La séance est levée à 6 heures 20.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE (Action de l') sur la soie chargée, par M. R. GNEHM (*Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1904, p. 258).

L'auteur rappelle ses précédentes recherches (1) relatives à l'action des acides hydrofluosilicique et fluorhydrique sur la soie. Il a reconnu que les deux acides se comportent fort différemment, surtout vis-à-vis de la soie chargée pour noir, que l'acide hydrofluosilicique dépouille de sa charge beaucoup plus difficilement que l'acide fluorhydrique. Un traitement répété 8 fois sur 100 grammes de soie laisse avec l'acide hydrofluosilicique un résidu de 68 gr. 95, avec 28 gr. 23 de cendres, et avec l'acide fluorhydrique un résidu de 36 gr. 04, avec 2 gr. 92 de cendres. L'auteur a repris ces essais et est arrivé aux résultats suivants :

1° L'acide hydrofluosilicique ne retire que de 20 à 65 % de la charge, suivant les conditions d'expérience, et jamais la totalité ;

2° Des modifications, en apparence peu importantes, dans l'ordre des opérations, comme un séchage de la soie avant un nouveau traitement à l'acide, ont une action très grande sur les résultats.

3° La charge ordinaire (silicophosphate d'étain) semble se comporter autrement que la charge renfermant de l'alumine.

R.

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE (Développement de l'industrie de la) (2).

On annonce de Lyon, à la date du 18 août 1904 : *La Société de Chardonnet pour les États-Unis du Nord* s'est constituée au capital de 5 millions de francs, divisés en 50 000 actions de 100 francs. Le siège de la société est Lyon. Les fondateurs reçoivent 250 000 francs en actions et 750 000 francs en espèces. La Société de Chardonnet reçoit 1 million en espèces, 600 000 francs en actions et se réserve le droit de vendre par an, en Amérique, par l'intermédiaire de sa filiale, 100 000 k. de soie. Un comptoir de vente en commun doit être organisé. La Société Chardonnet de Besançon prend 4 000 actions de la filiale, qu'elle offre à ses actionnaires pour leur valeur nominale. Il reste ainsi 37 500 actions, qui seraient reprises par un syndicat à 200 francs et offertes en Bourse à ce prix.

Les actions de la *Société hongroise pour la fabrication de la soie Chardonnet* (Ungarische Chardonnet Seidenfabrik Actien-Gesellschaft in Sarvar) se traitent régulièrement sur la place de Paris et sont déjà cotées 445 francs. On dit que la Société de Besançon s'est engagée à monter sa succursale hongroise, de manière à lui permettre de produire journellement 150 k. de soie la première année, 350 k. la seconde et 600 k. la troisième.

On sait qu'il existe déjà en Allemagne une Société qui emploie les brevets Chardonnet, sous le nom de *Vereinigte Kunstseidenfabriken* (Actien-Gesellschaft), et possède des usines à Kelsterbach près Francfort, Bobingen près Augsburg, et Spreitenbach, en Suisse.

La banque Renauld et Cie a récemment annoncé la formation d'une nouvelle société avec un capital de 1 000 000 de francs, pour établir une fabrique de soie artificielle à Nivone, en Belgique. Le procédé au collodion y sera employé, avec des perfectionnements brevetés pour la récupération de l'alcool et de l'éther.

On annonce aussi qu'une fabrique de soie artificielle établie à Tübingen (Allemagne) va fonder une succursale en Russie, au capital de 6 millions de francs. Enfin on apprend qu'un syndicat d'Elberfeld va établir une fabrique de soie artificielle à Sankt-Polten, près de Vienne (Autriche). La soie artificielle y serait tissée avec le coton, et l'on y emploierait 2 000 ouvriers.

R.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 248 et 276.

(2) Nous résumons dans cet article les documents provenant de diverses publications françaises et étrangères. Voir aussi *R. G. M. C.*, 1904, p. 269.

ÉPAISSISSANTS

AMIDON SOLUBLE et dextrine (*Dyer and Calico Printer*, 1904, p. 111).

Un procédé de préparation d'amidon soluble et de dextrine a été breveté par la Calico Printers' Association Ltd. On part d'amidon ordinaire, qu'on soumet à l'action d'un acide, à l'état de gaz, de vapeur ou de liquide pulvérisé, dans un convertisseur en bois ou en métal, doublé avec une substance résistante à l'acide, et tournant sur des coussinets. Un des tourbillons est creux et donne passage à un tube de verre ou de porcelaine, qui pénètre à l'intérieur du convertisseur, suit sa périphérie, et vient se terminer à son autre extrémité : ce tube peut être troué ou ouvert à son extrémité.

Le convertisseur est renfermé dans une pièce chauffée à la température voulue par la vapeur ou l'air chaud. L'amidon, qui renferme normalement de 11 à 21 % d'eau, est desséché jusqu'à un certain degré dans les appareils convenables, à la température de 55°, puis mis dans le convertisseur, qui est chauffé de 55 à 65°, au moyen d'un serpentin à vapeur placé au-dessous.

Par exemple, 90 k. de fécule de pommes de terre, partiellement desséchée, sont mis dans le convertisseur, qui est aussi chauffé, et dans lequel on introduit, pendant qu'il tourne, environ 750 gr. d'acide, à l'état de gaz, de vapeur ou de liquide pulvérisé. On emploie un acide minéral, de préférence l'acide chlorhydrique, mais on peut aussi employer les acides sulfurique, sulfureux et nitrique.

L'acide est débité à l'état de gaz, de vapeur ou de liquide pulvérisé, au moyen d'une bouteille en verre, placée en dehors de la chambre chauffée et près du convertisseur : le goulot de la bouteille est relié au tube de verre qui entre dans le convertisseur. Celui-ci tourne lentement pendant une heure environ, la température étant de 55 à 65°.

On obtient ainsi l'amidon soluble, corps soluble dans l'eau bouillante et non dans l'eau froide, qui se prend en empois par le refroidissement.

Pour obtenir de la dextrine, on élève la température entre 75 et 100°. On peut saturer l'excès d'acide renfermé dans l'amidon soluble, ou dans la dextrine au moyen de vapeur d'ammoniaque, mais ce n'est généralement pas nécessaire.

R.

MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS AU SOUFRE (Constitution des) (1), par MM. **P. FRIEDLAENDER et F. MAUTHNER** (*Zeits. Farben u. Textil Industrie*, 1904, p. 333).

L'étude des matières colorantes soufrées, telles que les livre le commerce, présente les plus grandes difficultés. Il est préférable de préparer synthétiquement les colorants soufrés les plus simples, dont la constitution peut être établie avec sûreté, et d'arriver, par l'étude de leurs propriétés, à une connaissance plus complète de leur constitution.

Actuellement, un colorant soufré se trouve caractérisé par les coefficients suivants : 1° préparation, en chauffant un corps organique avec du soufre et du sulfure desodium ; 2° solubilité dans le sulfure de sodium (ou dans les réducteurs alcalins), d'où la majeure partie est précipitée par suite de l'oxydation à l'air ; 3° propriété de teindre directement en présence de sulfure de sodium, le coton non mordancé.

Les matières premières pour la préparation des colorants soufrés comprennent presque exclusivement les composés aromatiques, qui renferment des groupes OH ou NH^2, ou les deux à la fois. La facilité avec laquelle ces corps se soufrent déjà par la simple ébullition avec des solutions de polysulfures de sodium est liée à la facilité avec laquelle ils absorbent l'oxygène en solution alcaline. Le nombre et la position des groupes substitués ont aussi leur importance, et, d'après les conditions où l'on opère, le nombre des atomes d'hydrogène du noyau benzénique, remplaçables par le soufre, peut évidemment augmenter.

L'exemple de l'aniline et du phénol montre qu'avec le sulfure de sodium le soufre se fixe sur les groupes NH^2 ou OH, de préférence en ortho, et les *o*.-amino ou *o*.-oxymercaptans ou polymercaptans formés doivent être considérés comme les éléments les plus importants dans la formation des colorants soufrés. Ces mercaptans sont modifiés par le cours de la réaction ; il se produit des condensations, en partie intramoléculaires, avec formation de thiazols complexes, union de plusieurs molécules, et production, en particulier, de dérivés de la thiodiphénylamine.

Le soufre entré dans le noyau de ces combinaisons reste indifférent vis-à-vis du sulfure de sodium. La solubilité des colorants soufrés doit donc être attribuée à la présence du soufre sous un état particulier, probablement à l'état de SH ou de disulfure, qu'on sait être ramené par le sulfure de sodium à l'état de mercaptans solubles. Ceux-ci, lors de la teinture, sont transformés par l'oxydation de l'air en disulfures insolubles.

La faculté de teindre directement le coton non mordancé n'est pas une propriété caractéristique des colorants soufrés. La préparation de ces colorants a permis de constater que cette faculté dépend énormément des conditions de la réaction, et souvent on obtient des colorants qui présentent les propriétés typiques du groupe et n'ont cependant que peu de valeur au point de vue tinctorial. L'étude de colorants pour coton, appartenant à d'autres classes, a aussi montré qu'il n'y a pas de relation entre le pouvoir tinctorial et la constitution du colorant.

Même quand la faculté de teindre le coton non mordancé serait favorisée par l'introduction du soufre dans un composé aromatique, comme c'est le cas pour la déhydrothiotoluidine, il ne faudrait pas considérer cette présence du soufre comme une condition indispensable.

Les colorants soufrés pourront donc être considérés comme devant satisfaire aux règles suivantes :

1° Provenir d'une molécule avec un ou plusieurs groupes chromophores, qui peuvent appartenir à des catégories variées de matières colorantes ;

2° Posséder dans la molécule colorée des groupes disulfurés, qui déterminent par la décomposition en SH, la solubilité dans le sulfure de sodium, puis se régénèrent promptement et provoquent la solidité de la teinture au lavage ;

3° La propriété de teindre le coton non mordancé en présence du sulfure de sodium n'est pas forcément liée aux conditions 1° et 2°.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1904, p. 272.

Les exemples suivants serviront à montrer le bien fondé de ces hypothèses.

Colorants azoïques soufrés. — Pour préparer des colorants azoïques disulfurés, on peut partir des amidomercaptans diazotables (ou des disulfures) et des amido ou des oxysulfures, susceptibles de copulations.

Les auteurs décrivent quelques dérivés azoïques, obtenus avec la seconde méthode, en partant de l'*o.*-dioxydiphényldisulfure.

Celui-ci a été préparé en portant de l'acide orthosulfanilique, qui, soumis à la réaction de Sandmeyer, a donné l'acide *o.*-chlorobenzène. Ce dernier fut transformé en *o.*-chlorobenzène chlorosulfonique, qui, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donna l'*o.*-chlorophénylmercaptan. L'addition d'une goutte de chlorure de platine régularise cette réduction. Enfin l'oxydation par l'iode en solution alcaline donna le corps cherché, qui, cristallisé, dans l'alcool, fond à 89-90°.

Colorant azoïque : 2 mol. diazo d'acide naphtionique + 1 mol. dioxydiphényledisulfure. — La réaction, sans excès de nitrite, se fait bien en solution alcaline. L'acide acétique précipite de la solution chaude rouge-orange le colorant azoïque en aiguilles brun jaune. L'acide libre est obtenu en faisant cristalliser le colorant sec en présence d'acide chlorhydrique.

En réduisant le colorant avec l'étain et l'acide chlorhydrique, ou à l'ébullition avec la poudre de zinc et la soude, on le décompse en acide naphtionique et en amidothiopyrocatéchine, dont le chlorhydrate peut être obtenu en cristaux incolores. Les solutions alcalines les colorent en bleu, et l'anhydride acétique donne un dérivé acétylé. La formule du colorant azoïque est donc :

Les alcalis et l'ammoniaque donnent facilement des sels solubles brun orange. De faibles quantités de sulfure de sodium donnent lentement à froid, rapidement à chaud, une coloration violette, qui, sous l'action de l'oxygène de l'air, retourne au brun orange. Il est donc hors de doute que le groupe SS se scinde et qu'il se forme un dérivé azoïque de la thiopyrocatéchine $C^6H^3 \begin{cases} OH \\ SH \end{cases}$.

On peut faire bouillir longtemps ce dernier avec un excès de sulfure de sodium, sans qu'il se décompose.

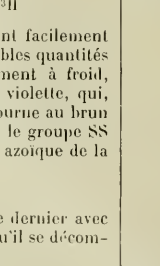
L'affinité pour la fibre, ni en solution alcaline, ni en présence de sulfure de sodium, n'est sensiblement plus grande que pour le colorant diazo d'acide naphtionique et phénol, de sorte que la présence du soufre ne semble pas influencer les propriétés tinctoriales du colorant.

Le colorant, *Benzidine + 1 mol. dioxydiphényldisulfure* est, comme on pouvait s'y attendre, un colorant direct pour coton ; la solution alcaline en est orange brunâtre, celle dans le sulfure de sodium violette. Cette dernière revient lentement à l'air à l'orange brunâtre. Par suite de la présence de groupes OH, la solidité au lavage est faible.

Le colorant *Benzidine α-naphtylamine + o.-dioxydiphényldisulfure* est presque insoluble dans les alcalis : les sulfures alcalins ne le dissolvent pas suffisamment (en rouge violet) pour qu'on puisse l'appliquer pratiquement. La présence d'un groupe SS ne suffit pas à conférer à cette molécule de poids lourd la solubilité nécessaire.

Colorants soufrés dérivés de la quinonimide. — F. Kehrmann a montré que le produit d'oxydation de la thiodiphénylamine réagit facilement sur l'aniline, pour former du violet de Lauth mono et diphénylé. Les auteurs ont trouvé que le chlorure double de fer et de phénazthionium se fait nettement en aiguilles mordorées, quand on ajoute à une solution de thiodiphénylamine dans l'acide acétique un excès de perchlorure de fer, dissous dans l'acide acétique. En chauffant quelques heures au bain-marie un excès d'*o.*-diamidodiphényl-disulfure, en présence d'un dissolvant, il se forme, à côté d'un peu d'un colorant bleu, une grande proportion d'un leucodérivé jaune brun, qui donne un colorant bleu, lentement si on oxyde par l'air, rapidement si on se sert d'un oxydant. Ce colorant se distingue du violet de Lauth phénylé par sa manière de se comporter avec la solution alcaline de sulfure de sodium, qui ne le réduit que difficilement : l'agitation de la solution en présence de l'air donne lieu à un départ de flocons violets. La présence de groupes SS ne suffit donc pas à déterminer une solubilité convenable dans le sulfure de sodium.

Comme second exemple, les auteurs indiquent le colorant provenant de l'action de l'*o.*-diamidodiphényldisulfure sur la gallocyanine. La réaction de celle-ci sur l'aniline donne lieu au remplacement d'un groupe carboxyle par le reste de l'aniline : elle se passe au cas particulier de façon analogue. Le colorant obtenu n'a aucune affinité pour le coton, se dissout dans la soude en violet rouge et presque sans coloration dans le sulfure de sodium, et donne en solution acétique une coloration un peu plus bleue que le produit sans soufre. La constitution des deux colorants dérivés de la quinonimide pourra être représentée par les formules :

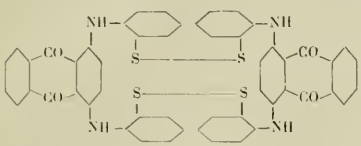


où on a laissé de côté le doublement de la formule due au groupe S-S.

Colorants anthraquinoniques soufrés. — La Badische Anilin u. Soda-Fabrik a préparé, il y a longtemps, un colorant soufré de la série de l'anthraquinone en chauffant la dinitroanthraquinone avec du soufre et du sulfure de sodium. Les auteurs ont mis à profit la réaction bien connue qui consiste à remplacer dans l'anthraquinone ou la dihydroanthraquinone différents groupes par des bases aroma-

tiques. Ils ont, au lieu de celles-ci, employé des disulfures aminés.

Par exemple, ils ont fait réagir le diaminodiphényldisulfure sur l'hydrure de quinizarine. La réaction se passe au bain-marie en présence d'acide acétique et d'un peu d'acide borique, en employant un excès de la base. Le leucodérivé, qui se produit d'abord, s'oxyde rapidement pendant la condensation et donne un colorant insoluble bleu foncé, que des lavages répétés à l'acide acétique, à l'alcool et à l'eau débarrassent de l'excès de base, et qu'on peut obtenir pur et cristallisé au moyen de l'éther benzoïque et de la quinoléine. Les chiffres d'analyse montrent que les deux groupes hydroxyles ont été remplacés par des restes aminés. La formule de ce colorant pourra s'écrire :



Le colorant n'est pas soluble, pour ainsi dire, dans les dissolvants ordinaires : les corps à point d'ébullition élevé, comme la nitrobenzine, le naphte, etc., se colorent en bleu à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique concentré donne une solution verte, dont l'eau précipite des flocons bleus. La solution alcaline de sulfure de sodium ne dissout rien, mais l'hydrosulfite alcalin donne une cuve jaune d'or avec fleurée bleue, analogue à celle de l'indigo, et le coton s'y teint en gris bleu solide.

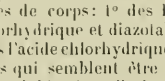
Ces propriétés tiennent à la présence des deux groupes SH, produits par la réduction, car la ditoluidoanthraquinone, même très divisée, n'est pas attaquée par l'hydrosulfite alcalin. Il est probable que les deux groupes SH ne suffisent pas à déterminer la solubilité dans le sulfure de sodium, et que l'action de l'hydrosulfite est de réduire les groupes CO et de favoriser ainsi le dissolution.

R.

GLYCÉRINE (Action de la) sur les amines. Séries de nouveaux colorants, par M. **L. PAUL** (*Chem. Zeit.*, 1904, p. 702).

Les amines chauffées vers 220° avec de la glycérine déshydratée à 230-240° donnent naissance à trois classes de corps : 1° des bases solubles dans l'acide chlorhydrique et diazotables ; 2° des bases solubles dans l'acide chlorhydrique et non diazotables ; 3° des corps qui semblent être de faibles colorants, ne sont pas solubles dans l'acide chlorhydrique et ne sont pas diazotables.

La base de la première classe, dérivée de l'aniline, a probablement pour formule :



Diazotée et combinée au sel R, elle donne un ponceau qui teint la laine comme les ponceaux azoïques ordinaires. La résorcine, comme développateur, donne un dérivé azoïque jaune.

La même base peut être obtenue au moyen du chlorhydrate de phénylhydrazine et de la glycérine.

La base de la première classe, dérivée de la benzidine, diazotée et combinée avec les phénols, les amines, etc., donne des composés plus solubles et plus jaunes que ceux qui proviennent de la benzidine elle-même.

Les produits de la première classe obtenus avec la *p.*-nitraniline, l'α-naphtylamine, la diméthylaniline, la *m.*- et la *p.*-phénylènediamine, etc., sont généralement plus solubles que les bases dont ils dérivent. Dans le cas de la *m.*-phénylènediamine, la glycérine ne semble pas prendre part à la réaction et agit seulement comme dissolvant.

Les proportions les plus convenables pour préparer les bases de la seconde classe sont 30 c.c. de glycérine et 3 gr. 6 du chlorhydrate de la base. En prenant plus de ce dernier, soit 25 gr. pour 50 c.c de glycérine, par exemple, la réaction se fait autrement. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, et il se forme une base diazotable, qui se dissout facilement dans l'acide acétique : le coton mordancé au tannin se teint dans cette solution en brun, très solide à la lumière.

La base sulfonée donne deux dérivés sulfonés.

Si l'on chauffe 25 gr. de résorcine avec 5 gr. de chlorure de zinc et de la glycérine, on obtient deux colorants. Celui qui se produit en plus grande quantité (60 %), précipité de la solution alcaline par le bisulfate de potasse, teint la soie en rouge-saumon. Il donne deux dérivés sulfonés, dont le plus soluble teint la laine en rouge-orange. Avec plus de chlorure de zinc, 25 gr., le colorant qui se produisait en plus faible quantité (1,5 %) se produit abondamment. Il teint la laine et la soie en brun jaunâtre. Les dérivés bromés des deux colorants sont des colorants rouge bleuâtre ; leurs dérivés sulfonés teignent la laine en écarlate. En ajoutant dans la réaction 7 gr. de chlorhydrate de *m.*-phénylènediamine à 14 gr. de résorcine, et en chauffant un peu au-dessous du point d'ébullition, on obtient un corps soluble dans les alcalis. L'addition d'un sel acide à la solution alcaline précipite le colorant à l'état très divisé, qui teint la laine et le coton en orange.

Le chlorhydrate de diméthyle-*m.*-phénylènediamine donne avec la résorcine un colorant peu soluble, bleuâtre.

R.

ÉTHYLBENZYLANILINE (Sur l'), par MM. **G. SCHULTZ, O. ROHDE** et **E. BOSCH** (*Annalen*, 1904, p. 235).

En ajoutant à une solution alcoolique d'éthylbenzylaniline de l'acide chlorhydrique et du nitrite de soude, on obtient le dérivé paranitrosé, qu'on extrait par l'éther, après l'avoir mis en liberté par le carbonate de soude. L'éther prend une coloration verte, tandis qu'il est rouge foncé lors d'un second traitement. Le rendement est d'environ 70 % et il se forme toujours dans la réaction de la benzaldéhyde. La *p.*-nitrosoéthylbenzylaniline se comporte comme la *p.*-nitrosodiméthylaniline : elle se condense, par exemple, avec le β-naphtol pour donner un colorant de la classe des oxazines, qui est d'une nuance bleue plus pure que le bleu de Meldola.

En traitant l'éthylbenzylaniline dissoute dans l'acide sulfurique concentré au moyen de l'acide nitrosulfurique à froid, on obtient surtout de la *m.*-nitrobenzyléthylaniline, avec un peu du dérivé para. Le dérivé ortho a été obtenu au moyen du chlorure de benzyle orthonitré et de l'éthylaniline. Ces trois corps donnent des chlorhydrates incolores, décomposés par l'eau.

L'*o.*-nitroéthylbenzylaniline a été obtenue par

l'action de l'o.-nitrobromobenzène sur l'éthylbenzylaniline : elle est de propriétés plus basiques que l'o.nitrobenzyléthylaniline.

Les auteurs ont tenté de transformer la *p.*-nitrosoéthylbenzylaniline en dérivé paranitré. Parmi les nombreux agents oxydants employés, seul l'acide nitrique étendu leur a donné un corps cristallisé, qui se trouve être le dérivé binitré. Ce corps se forme aussi en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur l'éthylbenzylaniline dissoute dans un peu d'acide acétique cristallisable. La *p.*-nitroéthylbenzylaniline a pu pourtant être préparée, mais en ajoutant à l'éthylbenzylaniline, dissoute dans 30 fois son poids d'acide acétique glacial, la quantité théorique d'acide nitrique fumant. L'amine correspondante, obtenue par réduction, donne la réaction du bleu-méthylène, ce qui montre que le groupe nitro est en position para.

Les auteurs ont trouvé que la préparation des aminobenzyléthylanilines, en faisant réagir sur l'aniline le chlorure de benzyle nitré, puis en réduisant le produit formé par le fer et l'acide chlorhydrique, ne réussit pas et qu'il se forme de l'aniline et de la toluidine par suite de la destruction de la molécule. La *p.*-aminoéthylbenzylaniline a été obtenue en réduisant par la poudre de zinc et l'acide sulfurique étendu la *p.*-nitrosoéthylbenzylaniline : cette base donne la réaction du bleu-méthylène. Elle s'oxyde à l'air et donne des dérivés acétylés et benzoylés bien définis. Diazotée, elle se combine au β-naphtol pour former un colorant azoïque, qui peut cristalliser en cristaux noirs à reflet vert, et paraissent rouges par transparence.

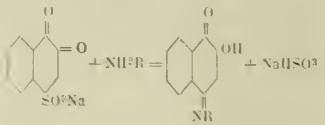
R.

ACIDE NAPHTOQUINONESULFONIQUE (Sur l'), par MM. **P. EHRLICH** et **C. A. HERTER** (*Chem. Central.*, 1904, p. 112).

L'acide **1. 2** naphtoquinone-**4.**-sulfonique se combine avec les mono et diamines aromatiques, en donnant le plus souvent des colorants oranges avec les premières. Un groupe amino-diméthylé en para fait virer la nuance de l'orange au violet.

Avec les acides dits méthyléniques, avec la résocine, la phloroglucine, les amines secondaires (pipéridine, diamylamine, méthylaniline), et avec des corps comme la peptone, la tyrosine et l'acide urique, il donne de même des matières colorantes.

Dans le cas des amines, la réaction se formulera :



Les produits de condensation sont insolubles dans l'eau, mais l'introduction d'un groupe acide CO^2H ou SO^3H les rend solubles dans les alcalis ; celle d'un groupe aminé les rend solubles dans les acides.

Parmi les acides méthyléniques qui ont permis de préparer des colorants, on citera le nitrométhane, le nitrotoluène, l'acétylacétone, la benzoylacétone, l'éther acéto-acétique, la désoxybenzoïne, la cyanacétamide, la phénylpyrazolone et l'acide sulfocyanique.

R.

TEINTURE

MI-SOIE Teinture de la, par M. **J. NONNENMUHLEN** (*Färber Zeitung*, 1904, p. 250).

Quand la mi-soie a été nettoyée à fond, on la teint, comme la mi-laine, en un ou deux bains. Les procédés pour la mi-laine et la mi-soie se ressemblent fort et ne diffèrent que dans la mesure où la nature différente des fibres unies au coton l'exige.

C'est ainsi qu'on teint la mi-soie en colorants directs avec le moins possible de sulfate de soude : pour les tons clairs, on le laisse même complètement de côté. Il nuit, en effet, au brillant de la soie, et par l'addition de savon, de carbonate ou de phosphate de soude, on rend le bain de teinture plus alcalin que dans le cas de la mi-laine. Le savon agit tout particulièrement d'une manière favorable pour conserver le brillant de la soie.

Si la teinture se fait sur un bain, la marchandise est introduite à tiède dans le bain, et l'on monte lentement au bouillon. On teint à 80-90° environ pendant une heure, en ajoutant 2 à 3 gr. de savon, 0 gr. 1 à 0 gr. 2 de soude et 1 gr. 2 à 2 gr. de savon, ou bien 0 gr. 8 à 1 gr. 2 de phosphate de soude et 0 gr. 8 à 1 gr. 2 de savon par litre de bain, pour nuances claires. Pour nuances foncées, on ajoute en plus 4 à 5 gr. de sel marin par litre.

On laisse le coton tirer encore dans le bain pendant le refroidissement, et l'on diminue la quantité d'alcalis ajoutés, dans le cas où l'on veut que la soie se teigne plus fortement. Si, comme cela arrive avec beaucoup de colorants, la soie n'est pas suffisamment couverte, il faut la reteindre avec des colorants acides ou basiques, en bain frais, et sous addition de 3 à 6 % d'acide acétique : avec les colorants acides, on teint de 30 à 50°, et avec les colorants basiques à froid

Pour obtenir des effets changeants à double nuance, on peut, dans certains cas, teindre ensemble le coton et la soie. Par exemple, on teint en un mélange de bleu alcalin et de jaune direct sur bain alcalin ; on lave et acide. Pourtant on teint le plus souvent le coton de la mi-soie avec des colorants, qui laissent la soie bien blanche, et la soie est teinte ensuite sur bain frais avec des colorants acides.

Pour obtenir des nuances bien vives, on teint surtout sur deux bains. La soie est teinte en colorants acides ou basiques, qui laissent le coton blanc, et l'on mordance ensuite le coton en tanin et émétique, pour le teindre ensuite en colorants basiques.

Si l'on veut charger en même temps les pièces, on donne après le mordançage un passage en tétrachlorure d'étain à 14° B., nettoie et teint.

Les tissus laine et soie, dits *Gloria*, peuvent être teints sur un seul bain avec des colorants acides et quelquefois, mais rarement, avec des colorants basiques. L'affinité des deux fibres pour les colorants est souvent fort différente. Ainsi, tandis que la plupart des colorants acides ne tirent sur laine qu'au bouillon, ils teignent la soie le mieux à 50-60°.

Les colorants qui teignent également la laine et la soie au bouillon sont d'avance exclus. On ne peut employer que des matières colorantes qui ont pour la soie plus d'affinité que pour la laine, comme le violet méthyle, le bleu Victoria, ou, au contraire, plus d'affinité pour la laine que pour la soie, comme le ponceau, la fuchsine acide, etc.... ou, enfin celles qui au bouillon ne teignent que la laine, citronine, fuchsine acide, etc... Avec les couleurs qui teignent

plus la laine que la soie, on peut, par un léger savonnage, enlever la couleur de la soie et teindre ensuite celle-ci avec des colorants appropriés.

Les colorants substantifs s'emploient aussi beaucoup pour tissus Gloria, et les affinités de la laine et de la soie par rapport à eux diffèrent beaucoup.

Les jaunes, comme la chrysophénine, l'orangé, teignent très fortement la soie en bain acide, et à peu près pas la laine ; aussi doit-on les employer avec du sulfate de soude, en bain légèrement alcalin. Cette propriété permet d'obtenir un certain nombre d'effets spéciaux. Par exemple, on teindra la laine avec de la fuchsine acide, en présence de 5 % d'un composé d'acide tartrique, jusqu'au bouillon : on lavera et savonnera à 60-70°, avec 3 gr. de savon par litre pour nettoyer la soie, qui sera teinte ensuite sur bain frais, à froid ou à tiède, avec du vert acide, en bain neutre ou légèrement alcalin, jusqu'à la nuance voulue. On lavera, acidera à l'acide acétique et séchera. R.

PIÈCES TEINTES (Effets blancs sur) (*Dyer and Calico Printer*, 1904, p. 115).

Le principe du procédé consiste à incorporer au tissage des fils d'acétate de cellulose, soie artificielle spéciale, dans la chaîne, ou dans la trame, constituées par les fibres textiles ordinaires. Après teinture, ces fils restent non teints. Il faut faire grande attention à ce que le bain de teinture ne soit pas trop alcalin, sous peine de décomposer l'acétate de cellulose. Les meilleurs colorants à employer pour le coton sont les colorants substantifs et, en particulier, les colorants au soufre et, pour la laine, les colorants acides. Dans certains cas, on peut protéger les fils d'acétate de cellulose par un enduit de collodion : beaucoup de couleurs acides n'agissent pas sur eux, après l'application du collodion.

R.

IMPRESSION

BLEU DE NITROSO sur rouge de paranitraniline, par **M. RACKOWSKI** (*Zeits. Farben und Textil Industrie*, 1904, p. 276).

La base du procédé est le rôle que joue la préparation en naphtol dans la formation du bleu. Le naphtol se trouve réservé, et le passage en bain de diazoïque est sans action sur les places réservées. A ce point de vue la quantité de base nitrosée indiquée par M. v. Block (1) (environ 8 gr. de base à 50 % par litre de couleur d'impression) est trop faible, tandis que la proportion de couleur de nuançage (15 gr. par litre) est trop forte. Si le rouge est réservé, cela tient en partie à la grande quantité de tanin en présence, qui présente certains inconvénients. Aussi M. v. Block croit-il que la marchandise doit être lavée avec les plus grands soins et au large, si l'on veut éviter des places tachées.

L'auteur travaille au contraire avec une quantité de base nitrosée considérablement supérieure, et avec moins de couleur de nuançage. De même que dans l'impression d'un bleu nitroso nuancé à côté de rouge para, l'auteur a observé que le colorant basique de nuançage est rendu solide par le bleu de nitroso. On obtient ainsi une très bonne réserve, et les pièces peuvent être savonnées en boyaux. Il est vrai qu'il suffit de fort peu de bleu pour salir le rouge : mais un léger chlorage suffit pour obtenir un rouge vif, sans défauts.

(1) Voir même sujet (*R. G. M. C.*, 1904).

Un autre défaut de la méthode de M. v. Block est le passage en émétique, qu'il donne immédiatement après le bain de diazoïque. Celui-ci se salit rapidement et ne donne plus un bon blanc. De plus, ce passage en émétique est inutile, car la réserve est insoluble dans l'eau froide. Aussi l'auteur laisse-t-il arroser la marchandise par des tuyaux percés de trous, avant de la faire passer dans les cuves à eau, et en émétique dans la dernière cuve. On lave ensuite en boyaux, savonne légèrement, puis fortement.

L'émétique nuit aussi au placage en naphtol, en jouant probablement le rôle d'une réserve. Au contraire, l'emploi d'huile préparée semble très avantageux.

Il est inutile de laisser les pièces séjourner 24 heures après le vaporisage.

R.

APPRÊTS

CHLORURES MÉTALLIQUES (Les) au point de vue de leurs emplois pour charger les cotons, par M. **ADOLPHE BECK** (*Bull. Soc. ind. Rouen*, 1904, p. 351).

Sous le nom de *chlorures métalliques* on désigne généralement les chlorures de magnésium, de zinc et d'aluminium. Mais rien n'empêche de rattacher à ce groupe, tout arbitraire, les chlorures de baryum et de calcium, également employés pour charger les cotons.

Lorsqu'on se propose uniquement d'augmenter le poids du coton, sans faire intervenir son encollage, il semble *à priori* que seules des considérations d'ordre économique doivent décider en faveur de l'un de ces sels; le meilleur rendement étant pourtant fourni par le chlorure hygroscopique le plus soluble (1). Mais on sait que les fibres végétales ne résistent pas à l'action directe de tous les chlorures, aussi il convient d'y faire une sélection. Le chlorure de zinc en particulier, en solution à 40 %, à la température de 60-100° C., transforme la cellulose en hydrates gélatineux qui finalement se dissolvent dans la liqueur. Le pouvoir dissolvant du chlorure de zinc est encore exalté s'il est additionné d'acide chlorhydrique ; on obtient alors des produits solubles résultant de l'hydrolyse de la cellulose.

Or, du coton imprégné d'une solution de chlorure de zinc pur, ou mélangé de chlorure d'aluminium ou de magnésium, et soumis à la dessiccation, sera placé dans les conditions les plus favorables à son altération. Car, à l'action propre du chlorure de zinc, vient s'ajouter l'action destructive de l'acide chlorhydrique mis en liberté par la dissociation de chacun de ces chlorures sous l'influence de la chaleur.

Cette propriété est d'ailleurs appliquée à la destruction des fibres végétales mélangées accidentellement aux tissus de laine. L'opération connue sous les noms d'épaillage chimique, épouillage... consiste à imprégner les tissus d'une solution de chlorure

(1) A + 15° C., les solutions saturées de (*Agenda du chimiste*) :

Chlorure de zinc contiennent environ		60 %	de sel anhydre.	
—	d'aluminium	—	11,13 %	—
—	de calcium	—	40,46 —	—
—	de magnésium	—	35,36 —	—
—	de baryum	—	25,97 —	—

Ces sels sont hygroscopiques, à l'exception du chlorure de baryum.

d'aluminium et à les chauffer à 125-150° C. ce sel est déjà dissocié. L'acide mis en liberté transforme les fibres végétales en hydrocellulose très friable, qu'on élimine aisément du tissu par un battage approprié.

A l'appui de ces faits, il convient de rappeler des expériences instituées dans le but d'étudier l'influence exercée par certains sels sur le coton, aux températures auxquelles les tissus sont exposés au cours de leur préparation. M. A. Scheurer a constaté que des échantillons imbibés d'une solution de chlorure de zinc à 10-50 gr. par litre, puis desséchés à des températures variant entre 110 et 150° C., pendant une heure, sont déjà affaiblis par la solution à 10 gr. par litre et que pour la solution à 50 gr. par litre, le coton était complètement détruit.

Le chlorure de magnésium affaiblit le tissu entre 110 et 120° C., au titre de 50 gr. par litre; à 10 gr., l'attaque ne commence qu'à 130° C.

Le chlorure de calcium n'agit pas au-dessous de 130° C., et l'affaiblissement n'est pas proportionnel à la concentration.

M. E. Engel d'autre part, essaya l'influence combinée des sels métalliques et du flambage sur le coton. Il fit passer à la grilleuse, sur trois flammes, des tissus imprégnés de plusieurs solutions salines. Le tissu était porté à une température de 70-100° C., — le chlorure de zinc et le chlorure de magnésium à 50 gr. par litre produisirent une diminution, le premier des 3/5 et le second du 1/5 de la résistance initiale. Du coton pur peut être porté à 150° C. pendant une heure, sans perdre sensiblement de sa résistance.

La charge aux *chlorures métalliques* est d'autant moins recommandable que le coton n'est qu'exceptionnellement manufacturé dans une seule usine. Il peut arriver que des écheveaux chargés après la teinture le soient encore sous forme de chaine à l'encollage et ensuite aux apprêts. De sorte que la fibre ne peut se trouver en présence de doses massives de chlorures, capables de produires de graves accidents.

Pour les tissus de couleur, l'action de l'acide mis en liberté ne se borne pas à une altération plus ou moins profonde de la fibre, elle peut aussi produire un virage de certaines nuances et détruire l'harmonie du coloris primitif. Le noir d'aniline, en particulier, verdit sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Enfin, il n'est pas jusqu'à l'hygroscopie de ces sels qui n'ait des inconvénients : une même quantité d'un chlorure donnera une charge variable avec l'état hygrométrique de l'air. Par les temps humides, un coton fortement chargé prend un toucher peu agréable. Et d'ailleurs, au point de vue hygiénique, les étoffes saturées d'humidité ne paraissent pas très recommandables.

En résumé, les propriété des *chlorures métalliques* proprement dits ne plaident pas en faveur de leur emploi comme corps de charge. Toutefois, pour les articles courants, et en particulier pour le coton teint en noir d'aniline, la préférence semble devoir être donnée au chlorure de calcium, qui ne se dissocie qu'à une température rarement atteinte pendant le traitement des tissus.

Le seul chlorure stable, celui de baryum, ne saurait être appliqué, car, se cristallisant sur la fibre, il perd toute adhérence et donne un toucher rugueux au coton. On pourrait atténuer ce défaut en l'employant en mélange avec le chlorure de calcium, mais il faut tenir compte de ce que le chlorure de calcium, en solution concentrée, précipite le chlorure de baryum. A noter que ce sel est vénéneux.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

APPRÊTS. — **Appareil élargisseur pour machine d'apprêt** (*Blin et Blin*) B. F. 339537, 12 janv.-11 juin 1904).

Cet appareil se compose d'un arbre central *a*, fretté sur sa plus grande longueur d'une gaine en

Fig. 1.

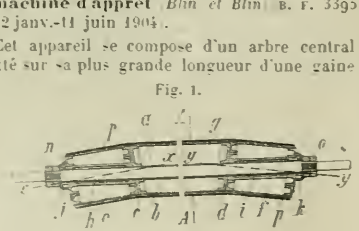


Fig. 2.

Élargisseur pour machine d'apprêt.

cuivre *b*; deux douilles en bronze *c*, *d* sont fixées avec excentrage sur cette gaine *b*, et leurs bases se trouvent dans un plan normal de l'arbre *a*; un tube lisse *g* recouvre ces douilles.

Deux cylindres en bronze *e*, *f* mobiles, tournent respectivement autour d'axes *xx* et *yy* perpendiculaires aux deux plans obliques des pièces *c* et *d*, en prenant appui sur des douilles fixes *h*, *i* en bronze, qui ont pour axe d'alésage l'arbre *a* et pour axes des parties extérieures *xx* et *yy*.

Deux rondelles *jk* permettent, par leur inclinaison, le serrage normal de l'ensemble, qui s'effectue au moyen des écrous *n*, *o*.

Le fonctionnement est le suivant :

L'étoffe *p* figurée par un gros trait noir, avant son passage sur le cylindre à chardons, présente son envers à l'élargisseur et le contourne en partie, elle rentre en contact avec lui en *l* et l'abandonne en *m* (fig. 2).

La traction longitudinale exercée par les rouleaux d'appel sur l'étoffe fait glisser celle-ci sur le tube lisse *g*, tandis qu'elle entraine dans sa marche les cylindres mobiles *e*, *f*; chacun de ces cylindres en tournant produit une traction transversale; les deux tractions étant égales et de sens inverse, l'élargissement de l'étoffe est assuré.

En garnissant les cylindres *e*, *f* d'une feuille de laiton rugueuse, on obtient un élargissement très énergique.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Ed. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

8e Année — N° 96. — Tome VIII — 1er décembre 1904

L'HYDROSULFITE DE SOUDE-FORMALDÉHYDE

Par MM. Luc. BAUMANN, G. THESMAR et Jos. FROSSARD.

I. — Sa constitution chimique.

Bien que la découverte des hydrosulfites par M. Schützenberger (1) remonte à plus de trente ans et que, depuis longtemps déjà, ces composés aient quitté le domaine de la théorie pour trouver des applications importantes en pratique, on constate le fait curieux que, jusqu'à nos jours, la chimie moderne n'a pas été à même de déterminer d'une façon certaine et définitive la constitution de l'acide hydrosulfureux. Non pas que des essais entrepris dans ce but aient fait défaut, car, au contraire, l'étude des hydrosulfites fit l'objet de nombreux travaux et donna lieu à de vives polémiques. Mais la difficulté principale à laquelle se heurtèrent tous les efforts furent le manque de stabilité de ces corps et, on peut dire, l'impossibilité de les préparer, même en solution, à l'état de pureté absolue.

La formule $NaHSO^2$ émise par M. Schützenberger, de même que sa formule de réaction :

$$Zn + 3NaHSO^3 = Na^2SO^3 + ZnSO^3 + NaHSO^2 + H^2O$$

furent d'abord contestées par M. Bernthsen (2). Dans son travail, ce savant se base sur le fait que, pour l'oxydation de l'hydrosulfite en sulfate :

$$2S \text{ exigent } 6J = 3O$$

et que, pour l'oxydation en sulfite :

$$2S \text{ exigent } 2CuO = 1O$$

Il en conclut que l'hydrosulfite ne peut se déduire que de l'oxyde S^2O^3, car on a :

$$S^2O^3 + 3O = 2SO^3$$

et

$$S^2O^3 + O = 2SO^2$$

D'après lui, la formation de l'hydrosulfite s'exprime comme suit :

$$Zn + 4NaHSO^3 = ZnSO^3 + Na^2SO^3 + Na^2S^2O^4 + 2H^2O$$

(1) *Comptes Rendus*, 69, 196.
(2) *Berl. Ber.*, 14, 438, et *Annal.*, 208, 142.

En réponse, M. Schützenberger (1) proteste contre la manière de voir de M. Bernthsen, en faisant remarquer que la relation du pouvoir réducteur d'une solution de bisulfite avant et après contact avec des copeaux de zinc est de trois à quatre, en conformité avec sa formule. Il croit possible que M. Bernthsen qui, de son côté, a constaté expérimentalement la relation 4 à 5, ait eu entre les mains un sel composé donnant le rapport $Na^2S^2O^4$, qui serait intermédiaire entre l'hydrosulfite $Na^2S^2O^3 + aq$ ($= 2NaHSO^2$) et le bisulfite $Na^2S^2O^5 + aq$ ($= 2NaHSO^3$).

M. Bernthsen, dans un travail ultérieur (2), déclare fausses les bases expérimentales de M. Schützenberger, en particulier sa méthode d'analyse au permanganate. Mais ce dernier (3), d'autre part, maintient formellement l'exactitude de ses manipulations, de sorte que, en définitive, la discussion des deux savants n'aboutit à aucune conclusion.

Dans un travail plus récent, MM. Bernthsen et Bazlen (4), en opérant sur de l'hydrosulfite de soude préparé par précipitation par le sel marin, établissent, pour ce produit, la constitution $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$, et prétendent, par ce fait, avoir tranché la question de la constitution de l'acide hydrosulfureux, qui serait donc $H^2S^2O^4$.

Il nous a paru intéressant d'examiner si la constitution de l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde confirmerait la formule de M. Bernthsen ou si, au contraire, elle viendrait à l'appui des vues de M. Schützenberger.

En sa qualité de premier dérivé réellement stable de l'acide hydrosulfureux que l'on ait découvert, l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde, dont la préparation à l'état de pureté ne pouvait faire aucune difficulté, paraissait tout

(1) *Comptes Rendus*, 92, 875.
(2) *Annal.*, 211, 285, et *Comptes Rendus*, 93, 74.
(3) *Comptes Rendus*, 93, 151.
(4) *Berl. Ber.*, 1900, 127

désigné pour mettre en lumière cette question toujours pendante.

Comme constitution, il pouvait donc entrer en ligne de compte :

1° Comme l'a admis M. Henri Schmid (1), un produit conforme à la formule de M. Bernthsen :

$$Na^2S^2O^4 + 2CH^2O$$

2° Comme il est indiqué dans le pli cacheté n° 1361 de la Société de la Manufacture Émile Zundel (2), en conformité avec la formule de M. Schützenberger, un produit constituant un bihydrosulfite de soude-formaldéhyde :

$$NaHSO^2 + CH^2O = H^2C\begin{cases} OH \\ SO^2Na \end{cases}$$

L'hydrosulfite de soude-formaldéhyde nécessaire pour nos expériences fut préparé d'après le procédé suivant (3) :

Le mélange de bisulfite de soude et de glace est additionné simultanément et en remuant énergiquement des quantités correspondantes de poudre de zinc et d'acide sulfurique refroidi par de la glace. La réaction terminée, on précipite la totalité du zinc par addition de soude Solvay tamisée; on passe le liquide neutre au filtre-presse et précipite le liquide filtré par le sel marin. L'hydrosulfite de soude précipité est filtré, fortement exprimé et combiné avec la quantité nécessaire de formaldéhyde à 40 %.

C'est ce liquide épais et transparent que nous prîmes comme point de départ pour la préparation de l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde pur que nous comptions obtenir par des cristallisations répétées.

Par simple refroidissement de cette liqueur, on constate déjà une cristallisation abondante d'un produit qui semble bien défini et qui cristallise en plaques ou prismes clinorhombiques avec formation fréquente de macles bien développées.

La méthode d'analyse que nous avons employée pour le dosage de l'hydrosulfite-formaldéhyde dans ce produit est basée sur le fait qu'à une chaleur modérée, et en présence d'un grand excès d'ammoniaque, cette combinaison est scindée avec mise en liberté de l'hydrosulfite, qui réduit quantitativement l'oxyde de cuivre ammoniacal et s'oxyde lui-même en sulfite, d'après la formule :

$$[Na^2S^2O^4 + 2CH^2O] + 2CuO + 2NH^4OH = 2NaNH^4SO^3 + 2CH^2O + Cu^2O + H^2O.$$

La formaldéhyde mise en liberté se combine avec l'excès d'ammoniaque sous formation d'hexaméthylène-amine.

(1) *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, 1904, p. 63.
(2) *Ibid.*, p. 49.
(3) La description détaillée de ce procédé fait l'objet du pli cacheté n° 1438, non encore publié, déposé à la Société industrielle de Mulhouse par la Société Émile Zundel.

L'analyse s'exécute dans un courant d'hydrogène. L'appareil se compose d'un petit flacon Erlenmeyer muni d'un bouchon en caoutchouc à quatre trous livrant passage : à un thermomètre plongeant dans le liquide, aux tubes d'entrée et de sortie de l'hydrogène et au tube effilé en pointe communiquant avec la burette contenant la solution aqueuse d'hydrosulfite-formaldéhyde, à raison de 15 gr. de produit à analyser dans 100 c. c. d'eau. On verse dans le flacon Erlenmeyer 50 c. c. de solution cuivrique ammoniacale 1/2 N :

124,75 gr. $CuSO^4 + 5$ aq.
400 c.c. ammoniaque 25 % NH^3 avec eau distillée.
1 lit.

et, en outre, 40 c. c. d'ammoniaque 25 %. L'air étant complètement chassé de l'appareil, on chauffe la liqueur cuivrique à 55° C. et y laisse couler l'hydrosulfite-formaldéhyde jusqu'à décoloration complète. Vers la fin de l'opération, il est recommandable de travailler lentement, la réduction n'étant pas instantanée. L'oxydation de l'hydrosulfite ne va jamais au-delà du sulfite, si on travaille dans les conditions indiquées. Si le produit à analyser contient des sulfures, on les précipite en incorporant à sa dissolution aqueuse de petites quantités de sel de zinc ou de cadmium et filtre avant de remplir la burette.

En admettant la formule de M. Henri Schmid, on aurait donc :

$$50\,c.c.\ \frac{N}{2}\ CuSO^4 + 5\,aq = 2{,}931\ gr.\ Na^2S^2O^4 + 2CH^2O$$

Si t signifie le nombre de centimètres cubes de solution de formaldéhyde-hydrosulfite employée, on a donc :

$$\frac{2.931 \times 100}{t} = \text{g. de } Na^2S^2O^4 + 2CH^2O$$

contenus dans le poids de substance pesé.

En travaillant d'après cette méthode, il se trouva que la première cristallisation obtenue en cristaux bien définis correspondait à peu près à la formule indiquée, mais qu'au fur et à mesure des recristallisations ce produit augmentait constamment de titre, au point d'indiquer bientôt un pouvoir réducteur de beaucoup supérieur à celui que posséderait une combinaison $Na^2S^2O^4 + 2CH^2O$.

Il résultait de ce fait avec certitude que les cristaux en question ne constituaient pas un corps unique, mais qu'ils devaient être composés d'un mélange variable de combinaisons probablement isomorphes et cristallisant ensemble dans des proportions quelconques. L'explication la plus naturelle nous fit supposer qu'au moment de sa combinaison avec la formaldéhyde l'hydrosulfite de soude solide $Na^2S^2O^4$ se dédouble en bihydrosulfite et en bisulfite, en donnant ainsi naissance à un mélange équimoléculaire de deux combinaisons

distinctes et de solubilité différente, d'après la formule :

$$Na^2S^2O^4 + 2CH^2O + H^2O = [NaHSO^2 + CH^2O] + [NaHSO^3 + CH^2O]$$

Cette hypothèse se confirma en tous points, car nous avons réussi à isoler à l'état de pureté les deux combinaisons formaldéhydiques constituant le mélange.

Le bisulfite-formaldéhyde n'exerçant aucune action réductrice sur le cuivre ammoniacal dans les conditions de notre analyse, nous avons donc modifié la formule de cette réaction comme suit :

$$NaHSO^2 + CH^2O + 2CuO = NaHSO^3 + CH^2O + Cu^2O$$

Afin de pouvoir déterminer plus exactement dans chaque mélange la proportion de chacun des composants, nous avons eu recours à la titration par l'iode. Comme nous avons pu le constater à l'aide des corps purs, l'iode oxyde en solution neutre le bihydrosulfite-formaldéhyde directement en sulfate, tandis que le bisulfite-formaldéhyde n'est oxydé de cette façon qu'en présence de bicarbonate, d'après les formules :

$$NaHSO^2 + CH^2O + 4J + 2H^2O = NaHSO^4 + CH^2O + 4HJ$$

et

$$NaHSO^3 + CH^2O + 2J + H^2O = NaHSO^4 + CH^2O + 2HJ$$

20 c. c. de la solution 15 % d'hydrosulfite-formaldéhyde sont mis à 500 c. c. Dans 20 c. c. de cette nouvelle solution, on laisse couler de l'iode 1/10 N, jusqu'à ce que la coloration jaune persiste. A ce moment, le bihydrosulfite-formaldéhyde est oxydé en sulfate. Par addition de bicarbonate, cette coloration disparaît ; puis on continue à titrer jusqu'à ce qu'elle reparaisse d'une façon définitive. Le bisulfite-formaldéhyde est alors également oxydé en sulfate. Pendant cette seconde phase de la titration, la réaction est lente. Il convient d'employer un assez grand excès de bicarbonate et d'agiter sans cesse.

Par addition d'un excès d'iode (50 c. c. $\frac{N}{10}$ J) à 20 c. c. de cette même solution d'hydrosulfite-formaldéhyde (20 c. c. de la solution 15 % mis à 500 c. c.), puis de potasse jusqu'à coloration jaune-citron, on peut, d'autre part, d'après la méthode de M. Romijn (1), déterminer la totalité du bihydrosulfite, du bisulfite et de la formaldéhyde d'après les formules :

$$NaHSO^2 + CH^2O + 6J + 3H^2O = NaHSO^4 + CH^2O^2 + 6HJ$$

et

$$NaHSO^3 + CH^2O + 4J + 2H^2O = NaHSO^4 + CH^2O^2 + 4HJ.$$

On laisse reposer 10 minutes, sursature faiblement d'acide chlorhydrique et retitre par l'hyposulfite 1/10 N.

En comparant les chiffres de ces trois titrations à l'iode, on peut exactement se rendre compte de la composition d'un mélange quelconque.

Comme exemple, nous indiquerons les résultats d'une cristallisation fractionnée de notre hydrosulfite-formaldéhyde brut.

La liqueur primitive titrait :

Au cuivre ammoniacal.....	39,3 c.c.
A l'iode sans bicarbonate..	10,2 —
— avec —	15,6 —
Iode total.....	26,1 —

La relation des trois titrations à l'iode étant sensiblement de 2 : 3 : 5, il en résulte que la liqueur primitive contient effectivement un mélange équimoléculaire de :

$$[NaHSO^2 + CH^2O] + [NaHSO^3 + CH^2O]$$

exigeant :

20 10 10 10

La cristallisation fractionnée donna les résultats suivants :

Produits cristallisés.	Recristallisations. I	II	III	IV	V	Bisulfite-formaldéhyde isolé des eaux-mères II.
Au cuivre ammoniacal.	24,5	22,6	17,6	13,5	12,9	»
A l'iode sans bicarbon.	16,5	17,4	22,8	29,5	30,7	»
— avec — .	23,9	24,1	27,2	30,4	30,7	15,8
Iode total.....	38,8	39,1	42,3	44,8	46,1	31,2

Les eaux-mères des recristallisations.	I	II	III	IV	V	
Au cuivre ammoniacal.	64,2	52,6	43,5	38,0	»	»
A l'iode sans bicarbon.	6,0	7,3	8,2	10,0	»	»
— avec — .	10,1	12,3	14,3	14,4	»	»
Iode total.....	17,4	20,5	24,0	24,0	»	»

La séparation des deux combinaisons formaldéhydiques peut se faire plus rapidement à l'aide de l'alcool. Le bisulfite-formaldéhyde, moins facilement soluble dans l'alcool dilué que la bihydrosulfite-formaldéhyde, cristallise en premier lieu. Par précipitation fractionnée des eaux-mères de la recristallisation II, nous avons pu, par cette méthode, isoler des quantités considérables de bisulfite-formaldéhyde que nous avons purifié par recristallisation. Le titre trouvé correspond à la formule généralement admise $NaHSO^3 + CH^2O + H^2O$.

Par une nouvelle recristallisation, le titre du produit V n'augmente plus. Il constitue donc le *bihydrosulfite de soude-formaldéhyde* pur, dont la formule, d'après les chiffres qui suivent, se calcule à $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$.

Dosage par le cuivre ammoniacal :

$$50 \text{ c.c. } \frac{N}{2} CuSO^4 + 5 \text{ aq.} = 1{,}925 \text{ g. } NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$$

$$\frac{1{,}925 \times 100}{12{,}9} = 14{,}92 \text{ g.},$$

soit :

$$99{,}47\ \% \text{ de } NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O.$$

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chemie*, **36** (1897), p. 19.

Dosage total par l'iode :

$$1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} J = 0{,}00257 \text{ g. } NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$$

$$461 \times 25 \times 5 \times 0{,}00257 = 14{,}81 \text{ g.},$$

soit :

$$93{,}73 \text{ \%de } NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O.$$

Dosage du sodium par calcination en creuset de platine, après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré :

0,5564 g de substance donnent 0,2564 g. de Na^2SO^4.

Calculé : $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$

14,94 % Na.

Trouvé : 14,92 % Na.

Dosage du soufre par oxydation à l'iode et précipitation par le chlorure de barium :

0,8060 g. de substance donnent 1,194 g. de $BaSO^4$.

Calculé : $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$

20,78 % S.

Trouvé : 20,35 % S.

L'hydrosulfite de soude formaldéhyde primitif ayant ainsi été séparé en ses composants, nous avons essayé de le rétablir par le mélange même des corps purs.

En fusionnant ensemble parties égales de bihydrosulfite-formaldéhyde et de bisulfite-formaldéhyde purs, et en cristallisant dans très peu d'eau, nous avons préparé un produit parfaitement cristallisé, semblable en tous points au produit I et dont la composition, comme celle de ce dernier, correspondait très approximativement à un mélange équimoléculaire des deux composés formaldéhydiques, c'est-à-dire à la formule brute : $Na^2S^2O^4 + 2CH^2O + 4H^2O$. Comme résultat d'analyse, ce produit nous donna en effet :

Au cuivre ammoniacal	24,3 c.c.
A l'iode sans bicarb....	16,0 —
— avec —	23,5 —
Iode total.....	39,0 —

Quant aux hydrosulfites-formaldéhydes fournis actuellement par le commerce, ils ne contiennent pas parties égales des deux composants formaldéhydiques, mais un excès plus ou moins grand de bisulfite-formaldéhyde. Un de ces produits, analysé comme indiqué précédemment, nous a fourni le résultat suivant :

Au cuivre ammoniacal...	30.5 c.c.	
A l'iode sans bicarb.....	12,5 —	Diff. 8.6 c.c.
— avec —	21,1 —	
Iode total.....	36,3 —	

Il résulte de l'analyse de cuivre que ce corps contient 42,1 % de $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$.

D'autre part :

1 c. c. $\frac{N}{10}$ J étant $= 0{,}0076\ NaHSO^3 + CH^2O + H^2O$, on obtient par la différence de 8,6 c. c. des titrations à l'iode avec et sans bicarbonate :

$$8{,}6 \times 25 \times 5 \times 0{,}0076 = 8{,}17 \text{ g.},$$

soit 54.5 % de $NaHSO^3 + CH^2O + H^2O$, alors qu'on ne devrait trouver, pour le mélange équimoléculaire, que 41,6 %. Les 3,4 % qui restent sont constitués d'impuretés (sulfite, sulfate) et d'humidité.

Le *bihydrosulfite de soude-formaldéhyde* pur cristallise de l'eau sous forme de grands prismes qui semblent appartenir au système clinorhombique. On peut facilement obtenir des cristaux pesant jusqu'à 30-40 gr.

Le produit n'est pas hygroscopique. Il est facilement soluble dans l'eau, moins facilement, toutefois, que le bisulfite-formaldéhyde, ce qui permet la séparation de ces deux corps par cristallisation fractionnée dans l'eau. Il se dissout, en outre, assez bien dans l'alcool dilué, mais est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, etc.

Il fond assez nettement et sans décomposition vers 63-64° C. et peut sans inconvénient être maintenu pendant plusieurs heures à une température de 108-110° C. A 120°, il commence à perdre son eau de cristallisation, dégage à 125° de la formaldéhyde et de l'hydrogène sulfuré et se décompose complètement à mesure de l'élévation de la température. Le résidu est constitué par du sulfure de sodium.

Le bihydrosulfite-formaldéhyde est très sensible aux acides qui le décomposent rapidement avec dégagement d'hydrogène sulfuré et précipitation de soufre. A froid, il semble résister aux alcalis un peu mieux que le bisulfite-formaldéhyde, tandis qu'à une chaleur modérée déjà la scission en hydrosulfite et en formaldéhyde est rapide. Il est très probable que, par addition de 1 molécule de NaOH et d'ammoniaque en excès, on arriverait à préparer le sel Na^2SO^2, la formaldéhyde étant éliminée comme hexaméthylène-amine.

Le bihydrosulfite-formaldéhyde forme un sel de plomb complètement insoluble dans l'eau, soluble dans peu d'acide nitrique ou dans l'acide acétique. Ces solutions acides possèdent des propriétés fortement réductrices, mais qui, étant donnée la présence d'acide, disparaissent naturellement au bout de peu de temps. Le précipité blanc obtenu avec des sels mercuriques noircit rapidement avec réduction successive jusqu'au mercure métallique.

Le bihydrosulfite-formaldéhyde est un réducteur puissant, mais qui, grâce à sa stabilité, ne réagit guère en solution neutre à la température ordinaire. Pour activer son pouvoir réducteur, il est nécessaire, soit de le chauffer à une température élevée, soit de l'additionner d'ammoniaque ou de bisulfite qui favorisent la scission de la combinaison en s'emparant de la formaldéhyde.

Une application intéressante et qui pourrait rendre des services dans le laboratoire, consiste dans l'emploi du bihydrosulfite-formaldéhyde pour la réduction de groupes nitro en groupes amido. Le composé nitro est dissous à chaud dans l'alcool ; on ajoute la quantité théorique de bihydrosulfite-formaldéhyde dissous dans

peu d'eau, puis du bisulfite de soude à 26 % SO^2. Il se produit un échauffement spontané, et la réaction est terminée au bout de quelques minutes. On isole très facilement l'amine, soit en précipitant par l'alcali, soit en acidant et en évaporant le chlorhydrate à sec et en isolant la base par les procédés ordinaires.

De cette façon, nous avons pu réduire facilement le nitrobenzène et la méta et *p*.-nitraniline. Le procédé s'applique naturellement aussi à la réduction des azoïques. Il a l'avantage d'éviter la précipitation de métaux.

Il résulte du présent travail, au point de vue de la constitution de l'acide hydrosulfureux, que la formule $H^2S^2O^4$ préconisée par M. Bernthsen ne saurait être adoptée. Si, d'une part, l'exactitude de la formule établie par ce savant (1) pour ses hydrosulfites solides précipités par le sel marin est incontestable, il n'en est pas moins certain que ces produits ne constituent nullement des sels purs de l'acide hydrosulfureux, mais qu'ils doivent être considérés, comme l'indique déjà, avec beaucoup de perspicacité, M. Schützenberger (2), comme des composés ou sels doubles de bisulfites et de bihydrosulfites, ces derniers dérivant de la formule H^2SO^2.

La formule $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$ de M. Bernthsen peut, en effet, être écrite :

$$= NaHSO^2 + NaHSO^3 + H^2O$$

et c'est précisément sous cette forme que l'hydrosulfite de soude salé semble réagir avec la formaldéhyde. La séparation des deux composants que M. Bernthsen n'a pu exécuter par d'autres moyens réussit à l'aide de la formaldéhyde.

La nature acide de la combinaison double explique, d'autre part, pourquoi MM. Bernthsen et Bazlen (3) n'ont pas pu confirmer les constatations de M. Grossmann (4) concernant l'existence de deux séries d'hydrosulfites, l'une acide, l'autre neutre, conformément aux formules $MeHSO^2$ et Me^2SO^2. On comprend facilement que la moindre addition d'acide, dans le but d'obtenir le corps hypothétique $NaHS^2O^4$, ait entraîné la décomposition rapide du sel double, comme le mentionnent les auteurs.

Contrairement à l'opinion de ces auteurs mêmes, non seulement la formule de l'hydrosulfite de M. Schützenberger n'est pas définitivement réfutée, mais elle reprend au contraire tous ses droits. La constitution du bihydrosulfite de soude formaldéhyde démontre que les vrais hydrosulfites se déduisent incontestablement de l'oxyde de soufre SO, de sorte que la seule constitution que l'on puisse attribuer de bon droit à l'acide hydrosulfureux est exprimée par la formule H^2SO^2.

En nous basant sur les faits sus-mentionnés, nous admettons donc pour la formation de l'hydrosulfite et de l'hydrosulfite-formaldéhyde, les formules suivantes :

$$\text{I.}\quad Zn + 2NaHSO^3 + H^2SO^4 = [ZnS^2O^4 + 2H^2O] + Na^2SO^4$$

$$\text{II.}\quad [ZnS^2O^4 + 2H^2O] + Na^2CO^3 = [Na^2S^2O^4 + 2H^2O] + ZnCO^3$$

$$\text{III.}\quad [Na^2S^2O^4 + 2H^2O] + 2CH^2O + 2H^2O = [NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O] + [NaHSO^3 + CH^2O + H^2O]$$

Selon nos expériences, l'emploi du zinc, de l'acide sulfurique et du bisulfite dans les proportions fournissant nettement la combinaison double ZnS^2O^4 donne les meilleurs rendements. Si l'on essaie, par augmentation du zinc et de l'acide sulfurique, de transformer la totalité du bisulfite en hydrosulfite correspondant à la formule H^2SO^2, le rendement devient plus mauvais. L'hydrogène naissant semble s'attaquer aussi bien au bihydrosulfite qu'au bisulfite de zinc constituant, comme on peut l'admettre, le sel double :

$$2[ZnS^2O^4 + 2H^2O] = ZnH^2(SO^2)^2 + ZnH^2(SO^3)^2 + 2H^2O$$

de sorte qu'il y a réduction jusqu'au sulfure, précipitation de soufre et, en général, formation de produits secondaires entravant la netteté de la réaction et abaissant le rendement final.

Manufacture Émile Zundel.

Moscou, octobre 1904.

LA CONSTITUTION DES SELS DES ROSANILINES ET LE MÉCANISME DE LEUR FORMATION (5)

Par M. Jules SCHMIDLIN.

Dans le cours de mes travaux, qui se rattachent à la constitution des rosanilines et qui paraîtront en détail dans les *Annales de Chimie et de Physique*, j'ai fait ressortir que l'un des trois noyaux benzéniques du rosaniline carbinol joue, au moment de la salification, un rôle différent des autres et se transforme, suivant les circonstances, en noyau du cyclohexane ou en noyau quinonique. En même temps apparaissent les prédilections monoacides, et les trois groupes aminés concentrent leurs forces basiques en une seule.

Tout l'ensemble de ces considérations conduit à une conséquence nécessaire en ce qui concerne

(1) *Annal.*, 208, 144, et *Berl. Ber.*, 1900, 127.
(2) *Comptes Rendus*, 93, p. 152.
(3) *Berl. Ber.*, 1900, p. 131.
(4) *Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 1898, 1109, et 1899, 452 et 453.
(5) *C. R. Acad. des sciences*, t. 139.

la représentation des faits par l'image, c'est-à-dire par la formule de configuration. Je crois utile d'apporter à la formule quinonique de MM. Fischer et Nietzki une petite modification, qui permet l'intelligence complète du mécanisme de ces phénomènes qui produisent et détruisent la coloration.

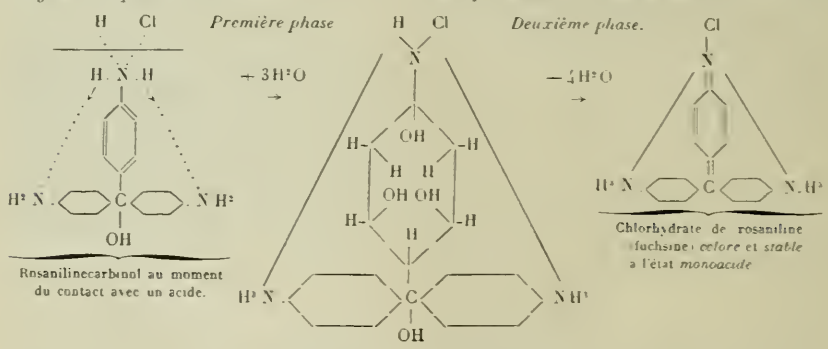
1° *Formation du sel coloré à partir du rosanilinecarbinol.* — Je rappelle l'expérience importante de la dissolution du rosanilinecarbinol dans l'acide acétique étendu. On y aperçoit deux phases bien séparées : une première, produisant avec un fort dégagement de chaleur un liquide incolore, et une seconde phase qui, en absorbant de la chaleur, fait naître la coloration.

Première phase. — Aussitôt que le *rosanilinecarbinol* se trouve *au contact d'un acide, les trois groupes aminés perdent leur égalité* par suite *d'une liaison spéciale* qui s'établit entre les atomes d'azote, et que j'appellerai *chaîne triazine*; en même temps 2 atm. *d'hydrogène changent leur place.*

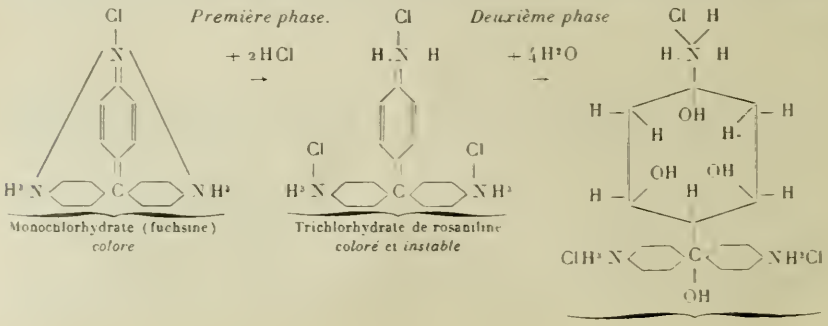
Mais au même moment le *noyau benzénique intérieur* se trouve, par cette chaîne triazine, pour ainsi dire *écrasé*. Les *doubles liaisons aromatiques brusquement rompues se saturent avec de l'eau* pour former le sel incolore monoacide de la *tétraoxycyclohexanerosaniline.*

Tout ce mécanisme *se déroule instantanément* et conduit à un produit *intermédiaire et instable.* Par la rupture instantanée des doubles liaisons aromatiques, il s'est produit une réaction qui fut en quelque sorte *précipitée* et qui *dépasse le point d'équilibre définitif et stable*, auquel elle *revient* dans une *seconde phase.*

Deuxième phase. — L'expérience nous démontre que le dérivé incolore de l'hexahydrobenzine est *instable sous l'influence de la chaîne triazine*, c'est-à-dire en solution renfermant peu d'acide ou un acide faible. Le noyau benzénique détruit ne peut évidemment plus se former, mais, *par le départ de 4 mol. d'eau, se forme le système quinonique*, le *seul* qui paraît *stable* en solution d'*acidité faible*, c'est-à-dire tant *que la chaîne triazine subsiste.*



2° *Décoloration des sels par un excès d'acide.* — Tant que la *chaîne triazine subsiste*, le noyau *quinonique est le seul stable* ; mais, dès que l'on *écarte cette chaîne*, le noyau quinonique *fait valoir ses doubles liaisons aliphatiques*, qui se *saturent avec de l'eau*. Les *fuchsines* étant des sels *monoacides* donnent avec un excès d'acide d'abord les sels *triacides*, qui ont *conservé les propriétés colorantes*, et par suite aussi le *noyau quinonique*. Stables à l'état solide, ils se *dissocient dans l'eau*, formant le sel monoacide; mais, si l'*excès d'acide* est *suffisant* pour *compenser cette dissociation, ce sel triacide ne renfermant plus la chaîne triazine ne peut plus exister en présence de l'eau* et se transforme dans le *dérivé hydraté et incolore du cyclohexane.*



3° *Dissolution du carbinol dans un excès d'acide.* — On obtient ici aussi, *au premier moment*, le sel *monoacide de tétraoxycyclohexanerosaniline*, qui renferme *la chaîne triazine :* mais *instantanément l'excès d'acide parvient à enlever la chaîne triazine* et rend le *dérivé incolore de l'hexahydrobenzène stable* comme sel *triacide.*

Dans l'expérience, on observe en effet la formation *instantanée* d'une dissolution *incolore* et *stable* sans *aucun phénomène secondaire.*

RECHERCHES SUR LES ROSANILINES

Par M. Jules SCHMIDLIN.

LES TÉTRAOXYCYCLOHEXANE-ROSANILINES (1)

J'ai fait voir que les sels colorés des rosanilines, en fixant 4 mol. d'eau sur les quatre doubles liaisons aliphatiques du noyau quinonique, se transforment en dérivés incolores de l'hexahydrobenzine.

MM. Lambrecht et Weit (2) viennent de décrire un oxalate incolore du vert malachite, ayant pour formule :

$$C^{23}H^{26}ON^{3}.2C^{2}H^{2}O^{4}.3H^{2}O.$$

Ce sel incolore perd, chauffé à 70°, 4 mol. d'eau et se transforme dans l'oxalate coloré du vert malachite de formule $C^{23}H^{24}AN^{3}.2C^{2}H^{2}O^{4}$. Vu l'instabilité des carbinolsels, il est évident que les 3 mol. d'eau qui changent complètement les propriétés de ces corps ne sont pas simplement de l'eau de cristallisation, mais appartiennent à la constitution proprement dite. Le fait que ces produits incolores prennent une coloration aussitôt qu'ils perdent de l'eau prouve que ces molécules d'eau sont en relation intime avec la coloration et doivent jouer un rôle important dans la constitution de la molécule. Cet oxalate incolore se range par sa composition et toutes ses propriétés parmi les tétraoxycyclohexane-rosanilines comme représentant du vert malachite et possède la formule :

$$C^{2}H^{2}O^{2}.(CH^{3})^{2}NC^{6}H^{4}\diagdown\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\ \diagdown C.C^{6}H^{6}(OH)^{4}.N(CH^{3})^{2}.C^{2}H^{2}O^{2}\\ H\end{matrix}$$

Sans nous préoccuper de la position relative des hydroxyles, il est cependant fort probable qu'un des hydroxyles soit fixé au carbone méthanique, parce que l'on obtient ce sel incolore directement par l'action de l'acide oxalique sur le malachite carbinol.

Ce fait est une nouvelle confirmation pour la constitution quinonique et démontre directement que le noyau benzénique du barbinol passe d'abord par le noyau de l'hexahydrobenzine avant de former le noyau quinonique.

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, t. **139**, p. 676.

(2) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, t. **37**, 1904, p. 3058.

ACTION DES BASSES TEMPÉRATURES SUR LES MATIÈRES COLORANTES (1)

Il existe, surtout en chimie minérale, de nombreux cas où l'on observe une influence de la température sur la coloration. Tel est le cas de l'oxyde de zinc et de beaucoup d'autres substances qui, chauffées, prennent une nuance plus foncée. D'autre part, on a constaté que certains corps éprouvent à basse température une décoloration, et l'on a déjà énoncé l'hypothèse qu'à la température du zéro absolu tous les corps deviennent blancs.

Il y avait donc intérêt à étudier l'action des bases températures (air liquide) sur les matières colorantes.

Ni à l'état solide, ni fixée sur la fibre textile telle que soie ou laine, on n'a pu constater un affaiblissement bien sensible de la coloration.

Mais il en est autrement à l'état dissous. L'alcool forme en se solidifiant des dissolutions solides et permet ainsi d'observer l'influence de la basse température sur la matière colorante.

Beaucoup de matières colorantes n'éprouvent en solution alcoolique aucun changement de couleur (bleu de méthylène et vert malachite).

Mais il se manifeste, par contre, surtout chez les rosanilines, une influence considérable. Dès que l'on plonge un tube renfermant une dissolution alcoolique de chlorhydrate de rosaniline dans l'air liquide, on constate un *affaiblissement notable de l'intensité de la couleur rouge*; il apparaît en même temps une *belle fluorescence* de couleur jaune vert, et la dissolution solidifiée prend l'aspect d'une dissolution d'éosine.

Les sels d'hexaméthylrosaniline présentent le même phénomène ; la couleur violette s'affaiblit sensiblement, et l'on observe une fluorescence de couleur brune.

Ceci doit s'expliquer par le fait que les fuchsines possèdent déjà, à température ordinaire, une faible fluorescence rendue visible à cause de l'extinction de la coloration rouge.

De même, dans les dissolutions alcooliques d'éosine, l'intensité de la couleur rose vue par transparence diminue à basse température, tandis que la couleur de fluorescence reste inaltérée.

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, t. **139**, p. 731.

Ces observations, qui montrent que la couleur de fluorescence se comporte différemment de la couleur vue par transparence, sont d'accord avec la théorie de Stokes, qui admet que la couleur de fluorescence se produit tout autrement que la couleur de transparence.

La fluorescence consiste dans une transformation des raies de longueurs d'ondes courtes en raies de longueurs d'ondes plus grandes, tandis que la couleur de transparence résulte de l'absorption des raies complémentaires, qui consiste dans une transformation du mouvement des ondes lumineuses en mouvement irrégulier des molécules pondérables : c'est-à-dire en chaleur.

CHALEURS DE COMBUSTION DU TRIPHENYLMÉTHYLE ET DE QUELQUES DÉRIVÉS DU TRIPHENYLMÉTHANE (1)

Les mesures thermochimiques suivantes doivent servir d'orientation pour l'étude de l'énergie mise en jeu dans la synthèse des rosanilines :

Trinitrophénylméthane : $NO^2C^6H^4)^3.CH = 373$. — Préparé d'après les indications de MM. Fischer. Point de fusion : 203°.

Chaleur de combustion : (7 exp.) 2272 cal. 8 à vol. const., 2272 cal. 9 à press. const.

Chaleur de formation : $19C + 13H + 3N + 6O = C^{19}H^{12}N^3O^6$ sol. — 32 cal. 7.

Trinitrotriphénylcarbinol : $(NO^2C^6H^4)^3C.OH = 395$. — Préparé d'après la méthode de MM. Fischer. Point de fusion : 178°.

Chaleur de combustion : (3 exp.) 2218 cal. 3 à vol. const., 2218 cal. 2 à pression const.

Chaleur de formation : $19C + 19H + 3N + 7O = C^{19}H^{12}N^3O^7$ sol. + 22 cal.

Triamidotriphénylcarbinol : $(NH^2C^6H^4)^3C.OH = 305$. — Préparé avec du chlorhydrate de rosaniline pur et synthétique.

Chaleur de combustion : (4 exp.) 2481 cal. 0 à vol. const., 2483 cal. 5 à press. const.

Chaleur de formation : $19C + 19H + 3N + O$ $C^{19}H^{19}N^3O$ — 36 cal. 3.

Chlorhydrate de rosaniline : $(NH^2C^6H^4)^3 : C : C^6H^4 : NH^2Cl + H^2O = 341,5$.

Ce sel renferme, séché à 120°, encore 1 molécule d'eau de cristallisation.

Chaleur de combustion : (4 exp.) 2468 cal. 6 à vol. const., 2471 cal. 1 à press. const.

Chaleur de formation : $19C + 20H + 3N + Cl + O = C^{19}H^{20}N^3ClO$ sol. + 10 cal. 6.

Chlorméthylate d'hexaméthylrosaniline :

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4)^2 : C : C^6H^4 : N(CH^3)^2Cl + H^2O$$

Chaleur de combustion : (4 exp.) 3446 cal. 0 à vol. const., 3450 cal. 2 à press. const.

Chaleur de formation : $25C + 32H + 3N + Cl + O = C^{25}H^{32}N^3ClO$ sol. + 11 cal. 3.

Ces mesures ne peuvent donner cependant qu'une idée approchée sur les énergies mises en jeu ; car, dans les circonstances présentes, en raison des poids moléculaires très élevés, l'erreur d'expérience peut atteindre une dizaine de calories. Néanmoins ces données permettent de concevoir que l'opinion qui considère les matières colorantes comme corps très endothermiques doit être inexacte.

Bien que la molécule colorante renferme des groupes endothermiques, ceux-ci sont compensés par d'autres groupements exothermiques consolidant la molécule (*auxochromes*).

Pour les chaleurs de combustion suivantes, M. Comberg a mis gracieusement les produits purs découverts par lui (1) à ma disposition :

Triphénylméthyle : $(C^6H^5)^3C... = 243$. État solide.

Chaleur de combustion : (5 exp.) 2377 cal. 7 à vol. const., 2380 cal. à press. const.

Chaleur de formation : $19C + 15H = C^{19}H^{15}$ sol. — 71 cal.

Ditriphénylméthylperoxyde : $(C^6H^5)^3C.O.O.C.(C^6H^5)^3 = 518$. État solide.

Chaleur de combustion : (5 exp.) 4632 cal. 8 à vol. const., 4636 cal. à press. const.

Chaleur de formation : $38C + 30H \times 2O = C^{38}H^{30}O^2$ sol. — 18 cal.

Éther éthylacétique-ditriphénylméthyle :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^3C\\(C^6H^5)^3C\end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\COCH^3\end{matrix} = 574. \text{ Solide.}$$

Chaleur de combustion : (4 exp.) 5275 cal. 9 à vol. const., 5281 cal. à press. const.

Chaleur de formation : $42C + 38H + 2O = C^{42}H^{38}O^2$ sol. = 9 cal

On constate, par ces expériences, que le triphénylméthyle est un hydrocarbure fort endothermique, ce qui se voit surtout si l'on fait la comparaison entre les dégagements de chaleur qui l'accompagnent, d'une part, l'oxydation du triphénylméthyle (ditriphénylmétylperoxyde) et, d'autre part, celle du triphénylméthane (triphénylcarbinol) :

$$2(C^6H^5)^3C.. + O^2 = (C^6H^5)^3C.O.O.C(C^6H^5)^3 + 124 \text{ cal.}$$
$$2(C^6H^5)^3CH + O^2 = 2(C^6H^5)^3C.OH..... + 91 \text{ cal.}$$

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, t. **139**, p. 752.

(2) *Zeitschrift für Farben u. Textil Industrie*, 1904, p. 359.

RELATIONS ENTRE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES COLORANTS ORGANIQUES ET LEUR APTITUDE A TEINDRE LES MORDANTS (2)

Par MM. R. MOEHLAU et STEIMMIG.

En 1885, Liebermann et v. Kostanecki ont établi la règle que les mordants métalliques sur coton ne se teignent bien qu'avec des oxyanthraquinones, qui renferment au moins 2 hydroxyles, ou bien 1 hydroxyle et 1 carboxyle, en ortho.

En 1901, Buntrock montre que des dérivés de l'anthraquinone, qui ne renferment pas d'hydroxyles en ortho, teignent les tissus mordancés (1). La même année, Noelting établit qu'il

(1) *B. G. M. C.*, 1901, p. 99.

existe des colorants comme l'hystazarine et la quinizarine (dioxyanthraquinones **2.3** et **1.4**), l'anthrachrysone (tetraoxyanthraquinone **1.3.5.7**), leurs dérivés di- et tétranitrés, ainsi que les dérivés disulfonés de la dinitroanthrachrysone et la tétranitrochrysazine (**1.8** dioxy, **2.4.5.7** tétranitrochrysazine), qui possèdent la propriété de teindre les mordants. Au contraire, l'anthrarufine (dioxyanthraquinone **1.5**), l'acide anthraflavique (dioxyanthraquinone **2.7**), la chrysazine (dioxyanthraquinone **1.8**) et l'acide chrysophanique (**1.8** dioxy, **2** méthylanthraquinone), ne la possèdent pas.

En 1902, Liebermann fait remarquer que, dans la teinture sur mordants métalliques, il faut tenir compte de la nature du métal et du degré de teinture de la fibre. Les essais de nouveaux mordants rares, exécutés par MM. Scheurer et Brylinski, ont élargi le domaine des mordants, et des colorants, qui ne teignent pas les mordants usuels, se trouvent teindre à un certain degré plusieurs des nouveaux mordants. Les conclusions de Liebermann sont formulées ainsi : « Les composés orthohydroxylés sont des colorants qui teignent à fond tous les mordants, et peuvent être considérés comme de véritables colorants à mordants, tandis que les autres dérivés hydroxylés ne sont des colorants tirant bien que sur certains mordants privilégiés, les autres mordants ne se teignant que faiblement. »

M. v. Georgievics a montré, en 1902 (1), que certaines oxyanthraquinones, qui ne remplissent pas les conditions de la règle de Liebermann et v. Kostanecki, teignent bien pourtant la laine mordancée.

En 1887 et 1889, v. Kostanecki a élargi la règle établie par lui et Liebermann :

1° Les nitrosophénols sont des colorants pour mordants, quand ce sont des orthoquinoximes;

2° Les colorants phénoliques tirent sur les mordants métalliques quand ils ont deux hydroxyles en ortho;

3° Les orthoquinonedioximes sont des colorants à mordants;

4° Les orthoxyoximes sont des colorants à mordants.

Les règles de Liebermann et v. Kostanecki rendent suffisamment compte de la propriété de teindre les mordants pour un grand nombre de colorants phénoliques ; mais il en existe d'autres, qui teignent les mordants, et pourtant ne satisfont pas à ces règles.

Une étude attentive de ces colorants montre qu'ils renferment toujours au moins un hydroxyle dans la position voisine de celle du chromophore. D'où la nouvelle règle, qu'une série d'exemples vont illustrer :

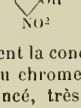
Quand, dans un dérivé aromatique hydroxyle, un groupe hydroxyle se trouve dans la position la plus proche du chromophore, ce corps est un colorant pour mordants.

Le colorant pour mordants pourra être défini : celui qui teint la fibre mordancée avec une autre nuance ou un autre ton que la fibre non mordancée, et cela quels que soient le mordant et la fibre. Il est bien entendu que la question d'application pratique reste réservée dans cette définition.

I. *Colorants nitrés.* — L'*o.*-nitrophénol et l'acide picrique ne teignent pas les mordants, car leurs sels sont très solubles. Pourtant l'acide styphnique (trinitrorésorcine) :

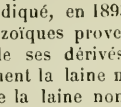
qui remplit doublement la condition posée, teint la laine mordancée au chrome en vert jaunâtre et au fer en jaune foncé, très solide au savon : le coton mordancé au chrome se teint bien aussi. Les teintures sur laine non mordancée sont pâles.

Le nitroamidophénol sulfoné :



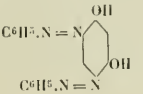
teint la laine mordancée au chrome, au fer et à l'alumine, en nuances ocre, tandis que la laine non mordancée devient orange : bonne résistance au savon de ces nuances, surtout de celle de chrome.

II. *Colorants azoïques.* — E. Erdmann et O. Borgmann ont indiqué, en 1893, toute une série de colorants azoïques provenant de l'*o.*-amidophénol, ou de ses dérivés sulfonés et carboxylés, qui teignent la laine mordancée en d'autres nuances que la laine non mordancée. On sait depuis longtemps qu'il en est de même des colorants azoïques dérivés de l'acide salicylique, de la dioxynaphtaline **1.8** ou de l'acide chromotropique. Un des corps les plus simples renfermant un OH en ortho par rapport au groupe N = N est l'*o.*-oxyazobenzol-*p.*-sulfoné :



Sur laine chromée, il donne un jaune foncé : le jaune est plus clair sur la laine mordancée au fer. Les nuances sont solides au savon.

La résorcine-disazobenzène :

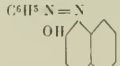


renferme deux groupes oxyazo.

(1) *R. G. M. C.*, 1903, p. 38.

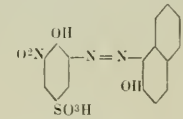
Les nuances sur laine mordancée ne sont pas plus foncées qu'avec le corps précédent, mais plus solides.

D'après v. Kostanecki et Ganelin, les mordants ne se teindraient pas avec la benzénazo-*p*.-oxyquinoléine :



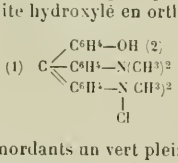
Le pouvoir tinctorial de ce corps n'est pas en effet très accentué, mais existe pourtant. Sur laine non mordancée, on obtient un orange pâle; sur laine chromée, la nuance est plus foncée et la résistance au savon très grande, tandis que l'eau bouillante enlève presque tout le colorant à la laine non mordancée.

Le nitrophénol sulfo-azo-β-naphtol :



teint la laine mordancée au chrome ou au fer en noir grisâtre, que le savon rend plus pâle sur chrome et plus rouge sur fer. Sur laine mordancée en alumine, on obtient un brun rouge très peu solide au savon, mais qui diffère nettement du violet foncé obtenu sur laine mordancée, que l'eau bouillante démonte. Le coton mordancé en chrome se teint aussi.

III. *Colorants du triphénylméthane.* — Le vert malachite hydroxylé en ortho :

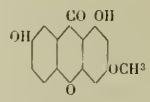


donne sur mordants un vert plein et sur la fibre non mordancée un vert pâle, qui résiste moins bien au savon que le premier. Ce colorant teint du reste moins bien les mordants que le vert malachite *o*.-dihydroxylé de Liebermann.

IV. *Colorants oxycétoniques (benzophénones et xanthones).* — Les dioxybenzophénones **1.1'** et **2.4'**, qui renferment un groupe hydroxyle dans la position voisine du groupe chromophore carbonyle, CO, teignent la laine chromée en un jaune foncé : la résistance au savon est faible.

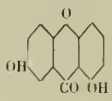
Dans le groupe des xanthones, on connaît des oxydérivés renfermant deux hydroxyles en ortho, comme la **3.4** dioxyxanthone et la tetraoxyxanthone, qui teignent les mordants. Mais il y a aussi des monoxyxanthones et des dioxyxanthones, dont un seul hydroxyle est dans la position voisine du carbonyle, capables de teindre les mordants.

Par exemple la gentiséine :



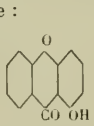
qui teint le mordant d'alumine en jaune et la laine chromée en jaune « kaki » foncé.

L'acide euxanthinique, combinaison de l'acide glycuronique et de l'euxanthone (le sel de magnésie de cette dernière constitue le *jaune indien*) teint les mordants. Il en est de même de l'euxanthone, qui, d'après Kostanecki, est une dioxyxanthone **1.7** :



et ne renferme qu'un OH près du groupe CO. Il teint la laine chromée en un jaune-ocre foncé, ainsi que le coton mordancé en chrome. Les autres mordants ont donné un résultat négatif.

L'α-oxyxanthone :



teint la laine chromée en un jaune-ocre plus pâle que celui de l'euxanthone, ainsi que le coton mordancé en chrome. Les autres mordants ne donnent rien. Toutes ces teintures résistent très bien au savon.

V. *Colorants anthraquinoniques.* — Les dioxyanthraquinones ont été essayées sur laine mordancée en alumine, fer et chrome, et sur coton mordancé en Cr, Ur, Ce, Fe, Ni, Co, Sn, Al, Fe + Al.

La xanthopurpurine (**1.3**) teint sur laine l'alumine en jaune, passant au rose sale par le savonnage; le chrome en brun jaune, que le savon fait virer au rouge brun; le fer en jaune sale, donnant par le savon un brun clair. Résultats analogues sur coton.

La quinizarine (**1.4**) donne un rose bleuâtre, que le savon pâlit un peu et avive, avec la laine mordancée en alumine. La laque de chrome est bleu violet et passe au bleu pur sous l'influence du savon. La laque d'alumine ne se forme pas bien. Sur coton, à remarquer les laques de Ce, Fe et Al.

La benzdioxyanthraquinone (**1.7**), dont les hydroxyles sont répartis dans les deux noyaux benzéniques, teint très bien le mordant de chrome : la laque d'alumine est d'un rose jaunâtre faible et celle de fer d'un brun jaune clair. Sur coton, les nuances sont un peu plus pâles.

La chrysazine (**1.8**) donne avec le mordant de

chrome un rouge-brique faible, que le savon avive un peu : l'alumine et le fer ne se teignent pas. Sur coton, le chrome seul donne une laque, d'ailleurs très peu colorée.

L'anthrarufine (**1.5**) teint bien sur coton le chrome et le fer et plus ou moins tous les autres mordants. Sur laine, l'alumine, le chrome et le fer se teignent en d'autres nuances que sur coton.

L'hystazarine (**2.3**) donne une laque d'alumine rouge-brique, que le savon avive. La laque de chrome est brun rouge : le savon ne la modifie pas. La laque de fer est rouge violacé et fonce au savon. Sur coton, les mêmes mordants se teignent bien.

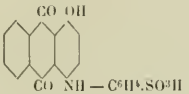
L'acide anthraflavique (**2.6**) donne des résultats négatifs. M. v. Georgievics avait trouvé (1) que ce corps teint les mordants mieux même que l'anthrarufine. Le corps qui lui a servi pour ses essais devait renfermer de la flavopurpurine.

En résumé, la quinizarine, dont les deux hydroxyles sont dans un même noyau et voisins d'un carbonyle chromophore, a les propriétés tinctoriales les plus accusées. Puis vient la xanthopurpurine, dont les deux hydroxyles sont dans le même noyau, un seul des deux étant voisin d'un carbonyle. L'anthrarufine, qui possède deux hydroxyles voisins d'un carbonyle, mais dans deux noyaux différents, occupe le troisième rang. La chrysazine renferme deux hydroxyles voisins d'un même carbonyle dans deux noyaux différents : l'influence du chromophore serait en quelque sorte partagée. Pour cette raison, la benzdioxyanthraquinone teindrait mieux que la chrysazine.

Il en est de même avec les benzophénones : la (**2.4'**) teint mieux que la (**1.1'**).

Deux corps, qui sont des exemples frappants en faveur de la règle nouvelle, sont la **1**-oxyanthraquinone et l'alizarine-**2**-méthyléther. Le premier donne sur laine chromée un rouge-brique, et le second un rouge : ils teignent aussi le coton mordancé en chrome.

M. Buntrock a signalé (2) des colorants dérivés de l'anthraquinone qui, avec un seul hydroxyle ou avec deux hydroxyles, non en ortho, teignent les mordants. Le produit sulfoné de la condensation de la quinizarine avec 1 molécule d'aniline (alizarine irisol) :

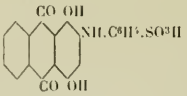


teint la laine non mordancée en bleu rougeâtre et la laine chromée en bleu vert.

Sur coton, on obtient de même une laque de chrome bleu vert.

(1) *R. G. M. C* 1903, p. 39.
(2) *R. G. M. C.*, 1901, p. 100.

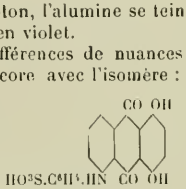
Le mono-anilide sulfoné de la purpurine :



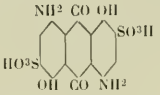
teint la laine non mordancée en rouge et la laine chromée en violet foncé.

Sur coton, l'alumine se teint en rouge et le chrome en violet.

Les différences de nuances sont plus accentuées encore avec l'isomère :

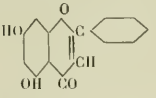


La diamidoanthrarufine disulfonée (alizarine saphirol) :

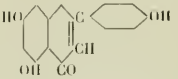


et son analogue la diamidochrysazine disulfonée teignent aussi les fibres mordancées ou non mordancées.

VI. *Colorants de la flavone et du flavonol.* — Parmi les oxyflavones, aucune des quatre monoxyflavones obtenues synthétiquement ne teint les mordants. La **1**-oxyflavone, non encore préparée, répondrait à la règle, un OH et un CO devant s'y trouver voisins. Des sept dioxyflavones synthétiques, une seule, la chrysine (**1.3**), qui constitue aussi un produit naturel, répond à la règle :



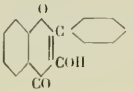
Des six trioxyflavones connues, trois doivent teindre les mordants. L'apigénine (**1.3.4'**) :



teint la laine chromée en jaune intense et très solide au savon. Les deux autres n'ont pas été essayées sur laine.

Des deux tétraoxyflavones, seule la lutéoline (**1.3.3'4'**) se montre apte à suivre la règle. Mais l'existence de deux hydroxyles en ortho est suffisante pour justifier ses propriétés tinctoriales.

Le flavonol :



est déjà par lui-même un colorant pour mordant. L'existence d'un hydroxyle voisin du carbonyle, comme cela a lieu dans la galangine, le kaempferol et le morin, accroît encore les propriétés tinctoriales des flavonols. Dans la quercétine, la rhamnétine, la fisétine et la myricétine, il existe même deux hydroxyles en position ortho.

VII. *Colorants quinoniques.* — De ce que le groupement $\begin{matrix} OH & (1 \\ NOH & (2 \end{matrix}$ est équivalent au groupement $\begin{matrix} NOH & (1 \\ NOH & (2 \end{matrix}$, au point de vue tinctorial. M. v. Kostanecki a conclu que l'hydroxyle et le groupe isonitroso peuvent se remplacer l'un l'autre. Le groupement $\begin{matrix} OH & (2 \\ O & 1 \end{matrix}$, analogue au groupement $\begin{matrix} OH & (2 \\ NOH & 1 \end{matrix}$, doit donner aussi aux colorants la propriété de teindre les mordants. C'est bien ce qui a lieu pour la β-oxy-α-naphtoquinone :

la dioxyquinone :

et l'oxyjuglone :

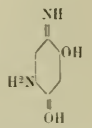
tandis que la juglone et l'oxythymoquinone :

ne possèdent pas cette propriété, d'après v. Kostanecki. La juglone teint pourtant le coton mordancé en alumine, en rose et la laine mordancée en chrome, fer ou alumine en jaune brun, plus ou moins intense ; la laine non mordancée se teint bien en jaune-orange.

La dioxythymoquinone :

teint fort bien les mordants : sur coton, gris avec alumine, noir avec fer, gris-olive avec chrome, olive avec cérium, jaune-olive avec nickel, brun avec cobalt, gris bleu avec étain. Sur laine, l'alumine a donné un gris violacé, le fer un noir et le chrome un gris violet foncé.

La diamidorésorcine ou amidooxyquinonimide :



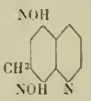
qui renferme un hydroxyle en ortho par rapport au chromophore NH, teint la laine mordancée en brun et la laine non mordancée en gris.

VIII. *Colorants de quinoléine.* — MM. Noelting et Trautmann ont montré que l'*o.*-oxyquinoléine :

et ses dérivés sont des colorants pour mordants. Les trois oxytoluquinoléines qui ont l'hydroxyle en ortho par rapport à l'azote en sont aussi. Pourtant le carbostyrile ne teint absolument pas les mordants, mais aussi se comporte-t-il souvent comme une déhydrocétoquinoléine :

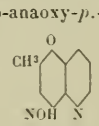
et par exemple ne se combine pas aux diazoïques

Quant aux nitrosooxyquinoléines, elles tirent sur mordants, qu'elles dérivent d'une orthoquinone, ne tirant pas sur mordants, ou d'une paraquinone, comme dans la série de la naphtaline. Un hydroxyle en péri par rapport à l'azote confère la propriété de teindre les mordants : il en est de même du groupe oxime NOH. La dioxime :



teint les mordants de fer en vert.

L'orthonitroso-anaoxy-*p.*-toluquinoléine :



teint de même sur mordants.

Comme conclusions, ce sont les colorants renfermant le chromophore CO, les colorants ortho-oxyazo, les oxyquinoléines et les dérivés nitroso qui vérifient le mieux la nouvelle règle. Le chromophore (carbone méthanique) de la série du triphénylméthane ne semble pas susceptible de nantir l'hydroxyle de la propriété de bien teindre les mordants. Les deux chromophores — CH = CH — CO — et — CH = N ne semblent pas non plus assez actifs pour déterminer cette propriété dans l'hydroxyle voisin.

LA TEINTURE SUR MORDANTS

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Depuis quelque années, la teinture sur mordants métalliques a fait le sujet d'études fort intéressantes. MM. Moehlau et Steimmig les ont rappelées et commentées dans un récent travail (1); ils ont même apporté une importante contribution à la question, en posant pour les colorants hydroxylés une nouvelle règle, qui peut s'énoncer ainsi : « Quand, dans un dérivé aromatique hydroxylé, un groupe hydroxyle se trouve dans la position la plus proche du chromophore, ce corps est un colorant pour mordants. »

Cette règle est-elle d'une généralité absolue? Peut-on la considérer comme une extension de celle de Kostanecki et Liebermann, ou bien au contraire comme un cas particulier d'une règle plus générale, qui comprendrait aussi cette dernière ?

Il est, croyons-nous, hors de doute, que la fixation des colorants hydroxylés sur les mordants métalliques se fait par suite d'une déshydratation, qui s'opère aux dépens des hydroxyles de l'oxyde et de ceux du colorant. On sait en effet que les mordants déshydratés ou polymérisés sont incapables de se teindre. Il suffira de rappeler la notable expérience de M. Alb. Scheurer, qui, par l'action de l'eau à 120°, déshydrate en même temps un mordant pour rouge turc, et le rouge turc teint sur ce même mordant. Le premier devient incapable de se teindre après cette opération ; le second se trouve avivé et acquiert son maximum de solidité aux acides. Les expériences de M. Léo Vignon sur l'acide stannique, qui se teint bien en rouge avec la safranine, tandis que l'acide métastannique reste incolore, sont aussi caractéristiques.

On conçoit donc *a priori* qu'une matière colorante renfermant un seul hydroxyle soit capable de saturer un mordant, l'hydrate d'alumine par exemple. Il suffira théoriquement de faire entrer en jeu 3 molécules du colorant HO.R pour 1 molécule d'alumine $Al(OH)^3$.

$$Al(OH)^3 + 3.HO.R = Al(OR)^3 + 3.H^2O$$

En réalité, les choses ne se passent pas aussi simplement, et l'hydroxyle, supposé unique dans les colorants oxycétoniques, doit, comme l'ont observé MM. Kostanecki et Liebermann, être accompagné d'un second hydroxyle ou d'un carboxyle en ortho par rapport à lui-même, pour que le colorant tire sur mordants.

Récemment (2), M. Liebermann a émis l'idée que le groupe sulfuryle pouvait jouer le même rôle que le groupe carboxyle. Elle semble juste et digne d'attention, car il existe entre SO^3H et SO^4H^2 la même relation qu'entre CO^2H et CO^3H^2.

Ces préliminaires posés, deux hypothèses sont admissibles pour définir le rôle des hydroxyles, du carboxyle et du sulfuryle :

1° Les 2 hydroxyles en ortho, l'hydroxyle et le carboxyle en ortho, l'hydroxyle et le sulfuryle en ortho, réagissent *simultanément* sur les hydroxyles du mordant;

2° Un seul hydroxyle réagit sur le mordant, par suite de l'influence qu'exercent sur lui l'autre hydroxyle, le carboxyle ou le sulfuryle, dont le voisinage détermine un surcroît d'activité chimique, ou plutôt l'état exact d'activité chimique le plus favorable à une action réciproque du colorant et du mordant.

C'est cette deuxième hypothèse qui semble la plus plausible pour justifier la nouvelle règle de MM. Moehlau et Steimmig; car, si les chromophores produisent, comme l'a fait remarquer M. Nietzki, une augmentation considérable des propriétés acides des hydroxyles auxochromes dans les oxyquinones, les phtaléines, etc., ils ne semblent pouvoir réagir directement sur les hydroxydes du mordant, en exceptant peut-être le cas où ils renferment le groupe NH.

MM. Moehlau et Steimmig font eux-mêmes remarquer que certains chromophores, tels que — CH = CH — CO et — CH = N —, ne sont pas assez puissants pour transformer les corps orthohydroxylés, dans la composition desquels ils entrent, en colorants pour mordants. C'est reconnaître, nous semble-t-il, que le chromophore n'agit sur l'hydroxyle que par une influence de voisinage.

Les différentes règles émises pour spécifier les colorants hydroxylés, capables de teindre les mordants, pourraient donc se ramener à celle-ci :

Quand, dans un dérivé aromatique, un groupe hydroxyle se trouve dans la position la plus proche du chromophore ou d'un groupe salifiable auxochrome (OH, COOH, SO^3H, etc.), ce corps pourra être un colorant pour mordants.

Colorants teignant la laine directement et sur mordants.

Ces colorants présentent des propriétés fort intéressantes, que M. Buntrock a fait ressortir tout spécialement pour certains d'entre eux, relativement récents, qui sont des dérivés de l'anthraquinone. Nous lui empruntons sa division des anthraquinones en trois classes (1) :

(1) Nous prions le lecteur de se reporter à ce travail, dont nous donnons une traduction presque *in extenso* (*R. G. M. C.*, 1904, n° 12, p. 360). Réd.

(2) *R. G. M. C.*, 1901, p. 130.

(1) *R. G. M. C.*, 1901, p. 99 et 193.

1° Les anthraquinones hydroxylées, dont seuls les dérivés renferment 2 hydroxyles en ortho, sont capables de teindre, mais ne teignent que sur mordants ;

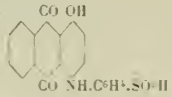
2° Les anthraquinones aminées, qui ne teignent que les fibres animales non mordancées ;

3° Les anthraquinones hydroxylées et aminées à la fois, qui teignent les fibres végétales mordancées et les fibres animales mordancées ou non.

Ces propriétés des différentes classes d'anthraquinones permettent de jeter quelque lumière sur les exemples cités par M. Buntrock.

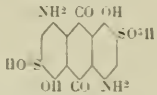
Le phénomène de la teinture sur laine non mordancée est dû, en grande partie du moins, à une action chimique développée entre les groupes basiques ou acides du colorant et les groupes inversement correspondants de la fibre. Dans le cas des anthraquinones simplement aminées, ce n'est évidemment que par les NH^2 du colorant que peut se faire la liaison. Avec les anthraquinones aminées et hydroxylées à la fois, teintes sur laine mordancée, il est alors plus que probable qu'une première liaison se fait par les NH^2 et que les OH réagissent simultanément ou ultérieurement sur le mordant, comme ils le font dans les anthraquinones purement hydroxylées.

Ce serait le cas de l'alizarine irisol :



où le groupement NH. C^6H^4. SO^3H doit permettre la fixation sur la laine non mordancée, pour une double raison, car il est basique et acide à la fois.

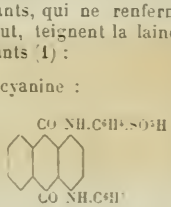
L'alizarine saphirol :



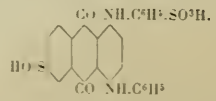
renferme dans chaque noyau un groupe NH^2. L'OH étant accompagné d'un SO^3H en ortho, cette particularité suffirait à expliquer la fixation sur mordants. Il en est de même de la diaminochrysazine disulfacide.

Les corps suivants, qui ne renferment pas d'hydroxyle du tout, teignent la laine directement et sur mordants (1) :

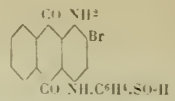
Vert d'alizarine cyanine :



Vert d'anthraquinone GX :



Bleu pur d'alizarine :



La teinture de la laine non mordancée peut être attribuée aux groupes NH^2 et NH. C^6H^5, tandis que le groupe NH. C^6H^4. SO^3H doit réagir sur le mordant d'une manière analogue à l'hydroxyle des trois colorants cités précédemment (1). On pourra, si l'on veut, admettre que ce sont les groupes sulfonés qui déterminent la teinture de la laine non mordancée et que les groupes franchement basiques réagissent sur le mordant. Le seul point important à noter est la différence de fonctions entre les deux sortes de groupements.

Une remarque générale qui s'applique aux six colorants précités, c'est que les deux groupements s'y trouvent en position *para*, l'un par rapport à l'autre.

En revenant à la règle de MM. Moehlau et Steimmig, nous constatons que la majorité des colorants azoïques, provenant des dérivés sulfonés des α et β-naphtols, semble y faire exception. On ne connaît en effet qu'un assez petit nombre de ces colorants, qui teignent la laine mordancée, malgré la présence d'un groupe hydroxyle, situé en ortho par rapport au chromophore — N = N —. Il semble donc que dans ces corps le chromophore, par son voisinage avec l'hydroxyle, ne modifie pas suffisamment les propriétés de celui-ci pour qu'il s'unisse au mordant.

Si nous examinons les colorants azoïques cités en exemples par MM. Moehlau et Steimmig, comme se conformant à leur règle, nous remarquons que l'orthooxyazobenzène-*p*.-sulfoné et le nitrophénolsulfoazo-β-naphtol se trouvent avoir un SO^3H en para par rapport à un groupe OH.

Parmi les colorants azoïques anciens, tirant sur mordants, qui proviennent des dérivés sulfonés des α et β-naphtols, nous citerons les rouges pour drap de Oehler et de Bayer, dont la molécule renferme les acides S, R et NW, lesquels ont un OH et un SO^3H en **1.4** ou en **2.6**, ou l'acide Br, qui a un NH^2 en **2** et un SO^3H en **6**, c'est-à-dire dans les positions les moins proches. Il en est de même du violet solide bleuâtre de Bayer, qui dérive de l'acide S.

(1) *R. G. M. C.*, 1904, p. 47 et 247.

1 La fonction acide du SO^3H engagé dans un NH^2 doit être atténuée et comparable à celle d'un OH.

N° 143. — **Chrysophénine R** (1 0/0) [*By.*].

N° 144. — **Jaune thiogène GG** (6 0/0) [*M. L. B.*].

N° 145. — **Jaune thiogène G** (6 0/0) [*M. L. B.*].

N° 146. — **Orangé thiogène O G** (6 0/0) [*M. L. B.*].

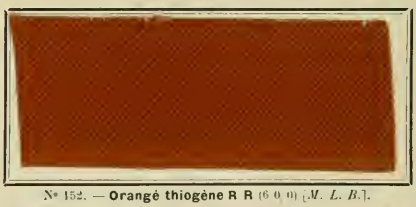
N° 147. — **Noir bleu katiguène extra B** (10 0/0) [*By.*].

N° 148. — **Vert méthylène B** (2 0/0) [*By.*].

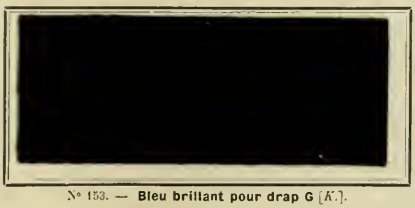
N° 149. — **Benzo jaune solide 5 G L** (2 0/0) [*By.*].

N° 150. — **Brun katiguène 2 B** (10 0/0) [*By.*].

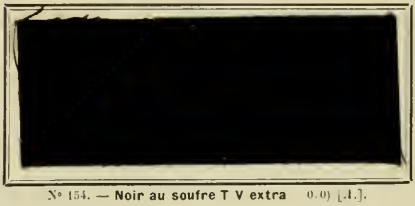
N° 151. — **Orangé thiogène R G** (6 0/0) [*M. L. B.*].



N° 152. — **Orangé thiogène R R** (6 0/0) [*M. L. B.*].



N° 153. — **Bleu brillant pour drap G** [*K.*].



N° 154. — **Noir au soufre T V extra** 0/0) [*A.*].

Parmi les colorants azoïques récents, nous mentionnerons ceux qui dérivent du phénolaminosulfonique **1.2.4** ou du phénolaminonitrosulfonique **1.2.6.4** et du naphtolnitroaminosulfonique **1. 6. 2. 4.**

Il semble donc qu'on soit en droit d'énoncer la règle suivante :

Quand un colorant teint la laine non mordancée par suite de la présence, dans sa molécule, d'un groupe basique ou acide, il teindra aussi la laine mordancée, s'il renferme un hydroxyle ou un groupe aminosulfoné dans la position la moins proche du groupe basique ou acide.

NOUVELLES COULEURS

Chrysophénine R. (*Farbenfabriken vorm. F. Bayer*).

(*Éch. n° 143.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. **8**, p. 267.

L'échantillon a été obtenu avec 1 % de colorant.

Jaunes Thiogène C et GG. *Farbwerke v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n°s 141 et 145.*)

Comme leurs noms l'indiquent, ces colorants appartiennent à la série des colorants soufrés. Pour teindre, on dissout le colorant avec son poids de sulfure dans la quantité d'eau nécessaire, et verse la solution dans le bain de teinture renfermant 5 k. de soude calcinée et 30 à 40 k. de sel marin ; on reste 1 heure à 80-85° C. Éviter dans les appareils la présence du cuivre et du laiton. On peut teindre sur vieux bains.

Les sels de cuivre augmentent la solidité des nuances, mais font virer au brun. La solidité au lavage et au savon est bonne ; la résistance à la lumière est médiocre, et celle au chlore est mauvaise.

Orangés Thiogène OG, RG et RR (*Farbwerke v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n°s 146, 151 et 152.*)

Ces couleurs ont les mêmes propriétés et s'emploient de la même façon que les précédentes.

Noir bleu Katiguène B extra (*F. Bayer*).

(*Éch. n° 147.*)

Ce noir pour coton se teint de la manière suivante :

7 % colorant.
14 — sulfure de sodium crist.
8 — soude calcinée.
30 — sulfate de soude crist.

Il diffère de la marque B (*R. G. M. C.*, 1903, p. 134) par sa concentration double.

Vert Méthylène B (*Farbenfabriken v. Bayer*).

(*Éch. n° 148.*)

Le vert méthylène B, comme tous les colorants basiques, teint le coton mordancé au tannin ; il convient pour l'impression et les genres rongés sur tannin ; il est recommandé pour la teinture de la soie.

Benzo-jaune solide 5 GL (*Farbenfabriken v. Bayer*).

(*Éch. n° 149.*)

Ce colorant substantif teint le coton sur bain de sulfate et de phosphate de soude additionné de savon. Sa nuance est pure ; sa solidité à la lumière est bonne ; les alcalis rougissent la nuance ; la résistance au lavage est médiocre et la solubilité du colorant dans l'eau est faible.

En impression, les nuances sont rongées en bleu par la poudre de zinc ou l'hydrosulfite.

Bleu brillant pour drap B (*Kalle*).

(*Éch. n° 153.*)

Le bain de teinture se monte avec 10 % sulfate de soude et 2 % acide acétique ; on entre la marchandise à 50° C., et, après un quart d'heure, on porte à l'ébullition, que l'on maintient une demi-heure ; après quoi on ajoute 3 % d'acide acétique et fait bouillir encore pendant une demi-heure.

Noir au soufre TV extra (*Actien Ges. Berlin*).

(*Éch. n° 154.*)

Ce noir continue la série des noirs au soufre T, 2B, 4B extra, et se teint comme eux (1). Il donne sur le coton et les autres fibres végétales un beau noir noir, dont la résistance au lavage, à la lumière, aux acides, au magasinage, est bonne. Ce colorant étant très soluble convient bien pour la teinture du coton mercerisé : on en emploie 7 % du poids du coton.

Noir paradiamine B (*Cassella et Man. lyon.*).

On teint le coton avec 5 à 6 % de colorant, 1 % de carbonate de soude et 20 à 30 % de sel marin, pendant une heure au bouillon.

La solidité à la lumière est passable ; la solidité au lavage et aux acides est bonne, ainsi qu'au soufre et au fer chaud.

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. **7**, 1903, p. 17 et 297.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

TANNIQUE ET GALLIQUE (Dosage des acides), par M. **W.-P. DREAPER** (*Chem. News*, 1904, p. 111).

L'auteur considère l'emploi de la *colline*, proposée par MM. Parker et Payne (1) pour précipiter le tannin, comme défectueux. Son procédé met en œuvre trois liqueurs :

1° Sulfate de cuivre à 0gr,05 par c. c. ;

2° 50 gr. carbonate d'ammoniaque et 50 gr. sulfite de soude dans 1 litre ;

3° 20 gr. acétate de chaux et 60 c. c. acide acétique cristal. dans 1 litre.

Pour doser à la fois le tannin et l'acide gallique, on prend 50 c. c. de la solution de tannin renfermant 10 à 15 gr. de matières tannantes par litre, et on titre avec la solution de sulfate de cuivre, après avoir chauffé la liqueur à essayer avec un excès de Co^3Ca et avoir refroidi. Le résultat, exprimé en CuO, représente la totalité des acides tannique et gallique, c'est-à-dire pour les teinturiers la valeur comme mordant. On se sert de prussiate jaune comme indicateur : une goutte de la solution de tannin est déposée sur une feuille double de papier à filtrer, et la solution claire qui mouille la feuille inférieure est essayée avec l'indicateur.

Pour doser le tannin seul à 50 c. c. de la liqueur tannante, on ajoute 25 c. c. de la solution n° 2, puis la solution n° 1. Le tannate de cuivre qui se forme est exempt d'acide gallique. Vers la fin, la précipitation du sel de cuivre est lente, et il faut deux à trois minutes pour que la coloration finale se produise. Le prussiate jaune doit être fortement acidulé à l'acide acétique. Dans le cas d'un extrait inconnu, le précipité doit être filtré et pesé à 105° : on calculera facilement le tannin, d'après la quantité de CuO.

Pour doser l'acide gallique à 50 c. c. de la liqueur tannante, on ajoute 10 c. c. de la solution n° 3 et du sulfate de baryte. On agite bien, filtre et ajoute un peu de sulfate de soude au liquide filtré, pour éliminer la chaux. Au bout de cinq minutes, on filtre à nouveau. On prélève 40 c. c., chauffe avec Co^3Ca et titre avec la liqueur n° 1. On obtient ainsi l'acide gallique et, par différence, l'acide tannique. Le chiffre obtenu coïncidera ou non avec celui du second essai et permettra de juger de la quantité des acides tanniques, soluble ou insoluble dans la liqueur ammoniacale.

R.

FIBRES TEXTILES

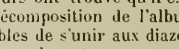
SOIE La et la laine, comme générateurs de matières colorantes, par MM. **H. PAULY** et **A. BINZ** (*Zeits. Farben u. Textil Industrie*, 1904, p. 374).

On sait que la peau et les ongles se colorent au contact des solutions alcalines des diazoïques, et que la soie se teint en nuances solides, quand on la manœuvre à froid dans les solutions de certaines bases diazotées. La soie se comporte donc comme un phénol de la série benzénique, avec cette restriction que ces nuances sont toujours jaunes.

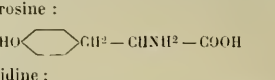
(1) Voir *R. G. M. C.*, 1904, p. 270.

Les auteurs ont trouvé qu'il existe, dans les produits de décomposition de l'albumine d'œuf, deux corps capables de s'unir aux diazoïques pour donner des matières colorantes :

1° La tyrosine :



2° L'histidine :



La première doit cette faculté au reste phénolique qu'elle renferme, et la seconde, selon toute vraisemblance, à un noyau imidazol. La tyrosine donne, en solution sodique, avec le diazo de l'acide sulfanilique, une coloration rouge foncée, et l'histidine une coloration rouge-cerise. En milieu acide, les deux matières colorantes sont jaune-orange : celle qui provient de la tyrosine prend facilement une nuance bronze, tandis que celle qui provient de l'histidine est d'un jaune-orange pur. Les deux corps teignent la laine en bain acide, mais celui-ci ne s'épuise pas. La couleur de la tyrosine donne les mêmes nuances que prend la fibre animale dans le bain de diazoïque. A cause de leur nature d'amido-acides, ces colorants sont extraordinairement solubles et ne peuvent être précipités par le sel.

Aucun des autres corps qui proviennent de la décomposition de l'albumine n'est capable de donner des colorants, tandis que la tyrosine et l'histidine en donnent, même si ces corps se trouvent engagés dans une combinaison albuminoïde. On obtient des colorations rouges avec les diazoïques et les corps albuminoïdes, qui par hydrolyse donnent naissance à la tyrosine ou à l'histidine : mais ceux qui, comme la salmine, la scombrine et la clupéine, ne donnent pas naissance à ces deux corps, ne fournissent pas de colorations.

La kératine, principal constituant de la peau, des ongles et des poils, renferme plus ou moins de tyrosine, que décèle le réactif Millon. De même la fibroïne de la soie cuite et le grès de la soie sont riches en tyrosine, tandis qu'on n'y a pas trouvé d'hystidine. C'est donc la tyrosine qui produit la coloration des ongles, des poils et de la soie avec les diazoïques.

La laine renferme aussi de la tyrosine, mais moins que la soie, et donne avec les diazoïques des colorations de même nuance que celles de la soie, mais plus pâles. Si l'on fait bouillir la laine dans de l'acide sulfurique étendu (4 % du poids de la laine), les nuances sont plus foncées. Tous les essais ont été faits de manière que les quantités de diazoïque employées et la durée de la teinture correspondent au maximum d'intensité des nuances.

Il est à remarquer que la soie grège prend une teinte plus foncée que la soie cuite avec le diazo de l'acide sulfanilique. On ne peut pas conclure avec certitude de ce fait que la soie grège renferme plus de tyrosine que la partie interne de la fibre (fibroïne), car il est possible que celle-ci cède une partie de sa tyrosine à la cuite : la tyrosine se retire en effet relativement avec facilité des corps albuminoïdes. Le savon de décreusage de la soie grège donne avec la

solution de diazoïque une forte coloration de tyrosine.

Sachant que la soie et la laine réagissent avec les diazoïques comme des phénols, en raison de leur teneur en tyrosine, on conçoit d'autres possibilités de génération de matières colorantes. Quand on oxyde un mélange de paradiamines et de phénols, il se forme des indophénols et quelquefois des oxazimes, comme le bleu de Meldola, qui provient de l'oxydation simultanée du β-naphtol et de la diméthyl-*p.*-phénylènediamine. Une solution de chlorhydrate de diméthyl-*p.*-phénylène diamine à 0,5 °/₀₀, additionnée d'acétate de soude et d'acide acétique étendu, fut oxydée, en présence de laine et de soie, en y versant goutte à goutte une solution étendue de brome. La liqueur se teignit en rouge cramoisi, tandis que les fibres prenaient une nuance grise, qui ne se produisait pas si l'oxydation était effectuée en l'absence de laine et de soie, ou si les fibres avaient été traitées au préalable par l'eau de brome. Si, dans cette expérience, on remplaçait les fibres animales par de la tyrosine, il se séparait une matière colorante foncée, dont la nuance était la même que celle acquise par les fibres. Mais le phénomène ne se produit que si l'oxydation des corps a été simultanée et non si elle a été effectuée isolément sur l'un ou l'autre.

L'amidonaphtol **1.4** donna des résultats analogues. Dans tous les cas, la réaction des diazoïques donna des nuances plus foncées sur la soie que sur la laine.

Toutes ces colorations ressemblent à celles qui ont été obtenues par Erdmann sur les poils et les plumes avec des solutions de *p.*-diamines et de *p.*-amidophénols, qu'on oxydait ensuite. Les auteurs croient qu'on peut ramener ce procédé technique aux réactions de la tyrosine.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

ROUGE DE PARANITRANILINE (Action des amines sur le mordant pour), par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 268).

Certaines amines additionnées au mordant de β-naphtol pour rouge de paranitraniline ont la propriété de faire virer ce dernier pour donner des nuances qui varient entre le rouge-brique et le brun foncé, selon le dérivé aminé employé et la quantité de ce dernier. Les plus intéressants, parmi ceux que j'ai eu l'occasion d'essayer, sont : l'α-naphtylamine, donnant déjà, à raison de 5 grammes par litre de mordant de naphtol, un brun foncé solide au savon, mais fugace à la lumière; la β-naphtylamine, dans les mêmes proportions, donnant un brique très solide au savon et à la lumière, et, enfin, la métatoluylendiamine, avec les quantités indiquées ci-dessus, donnant un chocolat très solide également. Ces nuances se laissent convenablement réserver.

Ci-joint quelques échantillons (1) mordancés comme suit :

N° I :

25 gr. β-naphtol.
25 — soude caustique 38° B.
3/4 lit. eau.
5 gr. α-naphtylamine dissoute dans
1/20 lit. sulforicinate de soude.
1 1/4 — eau.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

N° II, mêmes proportions, en remplaçant l'α-naphtylamine par 5 gr. β-naphtylamine;

N° III, par 1 gr. métatoluylendiamine;

N° IV, même mordant que N° III;

N° V, par 5 gr. métatoluylendiamine;

N° VI, même mordant que N° V, mais épaissi à la gomme, ce qui rend la nuance un peu plus claire.

Le N° VII est du rouge de paranitraniline ordinaire. Le blanc est au sultite de potasse, sauf pour le N° VI, qui est de la réserve au tannin, et les enluminages sont à l'étain.

Les échantillons fabriqués avec le mordant à la metatotuylendiamine sont pris sur des pièces.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **CAMILLE SCHOEN** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1904, p. 269).

Le pli cacheté de M. Camille Favre, que vous avez remis à mon examen, traite de l'obtention de nuances brun rouge, brique, etc., par l'addition de β-naphtol sodium. Le tissu mordancé avec cette préparation est passé dans un bain de paranitrodiazobenzène.

M. Camille Kœchlin avait signalé la propriété qu'avait l'eau de savon de dissoudre d'assez fortes quantités d'aniline. M. Camille Favre a étendu cette observation à d'autres amines et a eu l'idée ingénieuse de l'appliquer à la préparation de mordants composés, amine et naphtol, en dissolvant l'amine dans le sulforicinate de soude du bain de foulardage.

Les essais que j'ai faits ont donné les résultats indiqués par M. Favre. N'ayant pas trouvé d'antériorités à ce travail, je vous en proposerai la publication au *Bulletin*, suivie du présent rapport.

MATIÈRES COLORANTES

ÉRYTHRINE (Sur l'), par M. **PAUL JUILLARD** (*Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. **31**, p. 610).

D'après l'auteur, l'érythrine, pour être pure et inaltérée, doit être extraite des lichens à orseille, lavés préalablement à l'éther, au moyen d'un dissolvant neutre froid, l'acool, l'acétone ou encore l'acide acétique : le rendement est de 15 à 25 °/₀ suivant l'origine du lichen. Cette érythrine diffère nettement de l'érythrine à la chaux, fusible à 137°, décrite par Stenhouse, Hesse, etc., qui est facilement soluble dans l'alcool : elle cristallise aisément, fond à 146-148° et est *peu soluble* dans les dissolvants habituels. Elle s'hydrate sous l'influence des alcalis, et donne, après traitement par un acide, un corps très soluble dans l'acétone et l'alcool, qui, en solution saturée dans l'alcool, perd peu à peu 1 molécule d'eau et se scinde en 2 molécules d'érythrine, fusible à 137°. Ces trois corps offrent une propriété commune, celle de fournir en dissolution dans le phénol, déjà au dessous de 60°, ou dans l'alcool à l'ébullition, molécules égales de picroérythrine et d'orsellate de phényle ou d'orsellate d'éthyle, stables dans l'eau bouillante.

L'érythrine naturelle, fusible à 146-148°, apparaît comme un dianhydride dérivé de l'acide anhydroorthodicarbonique et fixé à l'orcine ou à la picroérythrine. Elle s'hydrate par traitement à la chaux et donne de l'acide anhydrodiérythrinique, très soluble dans l'alcool.

L'érythrine classique, fondant à 137°, est constituée par l'érythrine simple mélangée avec ce der-

nier acide. L'auteur n'a pas réussi à isoler l'acide lécanorique des lichens du commerce : il le considère comme de l'érythrine simple ou double, où l'érythrite a disparu, oxydée par le champignon du lichen : l'acide orsellique y remplace la picroérythrine ou acide picroérythrinique, acide monobasique.

R.

PYRIDINE (Sur la méthode d'acylation en présence de), par M. **P. FREUNDLER** (*Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. **31**, p. 616 et 621).

Benzoylation en présence de pyridine. — On admet que la pyridine et toutes les bases tertiaires forment avec le chlorure de benzoyle des combinaisons moléculaires qui sont détruites par l'eau, avec formation du chlorhydrate de la base et d'anhydride benzoïque : le dérivé pyridique a été isolé à l'état cristallisé. La benzoylation s'effectue toujours suivant l'équation :

$$XH + C^6H^5.COCl + Pyr = Pyr.HCl + C^6H^5CO.X.$$

Il ne se forme jamais de dérivé chloré du type XCl. En général, les dérivés monosubstitués se préparent à froid et les dérivés di ou polysubstitués à chaud, au bain-marie.

D'après l'auteur, la méthode de benzoylation à la pyridine est supérieure à la méthode à la soude et permet d'obtenir une benzoylation totale de tous les groupements hydroxylés, en opérant à chaud, en présence de pyridine. C'est ainsi que dans le cas de l'érythrite on obtient un dérivé tétrabenzoylé et, dans le cas de la mannite, un dérivé décabenzoylé, au lieu des dérivés di et hexabenzoylés fournis par la méthode à la soude.

La méthode à la pyridine s'applique bien aussi à la préparation des amides à radicaux gras et surtout à celle des amides à radicaux aromatiques.

L'introduction des *radicaux aromatiques vrais* se fait avec une extrême simplicité : il suffit de mélanger 1 molécule de chlorure avec 2 à 3 parties de pyridine sèche et d'introduire le dérivé aminé soit en une fois, soit peu à peu en refroidissant, si l'échauffement est trop fort. En opérant à froid, on fixe généralement un radical acide par atome d'azote, la substitution totale s'effectuant à chaud au bain-marie.

Les radicaux aromatiques déplacent avec la plus grande facilité des radicaux gras. Ainsi, en traitant l'acétamide par le chlorure de benzoyle à froid, on obtient de la dibenzamide : l'acétanilide a été de même transformée à chaud en dibenzanilide.

La substitution des radicaux gras est plus difficile que celle des groupements aromatiques, à cause de réactions secondaires.

L'auteur a préparé les corps suivants : benzoyl-*p*.-toluylaniline, benzoyl-benzène-sulfanilide, dibenzène-sulfanilide, *p*.-toluyl-*o*.-hydrazotoluène, benzoyl-*p*.-toluyl-*o*.hydrazotoluène, isobutyrylbenzanilide, isobutyrylacétanilide, isobutyrylacétamide, benzanilide, dibenzanilide, etc... Il a établi qu'il n'existe qu'une dibenzanilide cristallisant en prismes fusibles à 163-164°.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Préparation des colorants du) au moyen du composé diméthylaniline et bromure de magnésium, par MM. **P. EHRLICH et F. SACHS** (*Berl. Ber.*, 1903, p. 4296).

En faisant agir le magnésium sur la bromodiméthylaniline, d'après la méthode de Grignard, c'est-à-dire en dissolvant la base dans l'éther absolu et ajoutant du magnésium, on n'observe pas d'action, même si l'on chauffe plusieurs jours. La réaction se passe bien, au contraire, si l'on arrose du magnésium en poudre avec de l'éther absolu et ajoute ensuite du bromure d'éthyle. Quand la réaction est terminée, on décante la plus grande partie du liquide et on introduit sur le magnésium une solution de bromodiméthylaniline dans l'éther. En chauffant légèrement, on obtient une solution de bromure de diméthylaminophénylmagnésium, renfermant encore un peu de bromure d'éthylmagnésium.

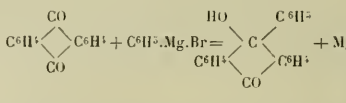
En faisant réagir ce liquide sur une solution éthérée de la tétraméthyldiaminobenzophénone, on obtient par l'action de l'air et en acidulant par l'acide acétique le violet hexaméthylé. Avec la benzophénone, on obtient le diméthylaminotriphénylcarbinol, et, en faisant réagir 2 molécules de bromure de diméthylaminophénylmagnésium sur 1 molécule d'éther benzoïque ou d'éther naphtoïque, on obtient le vert-malachite ou son homologue.

R.

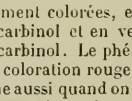
SYNTHÈSES dans la série anthracénique, par MM. **A. HALLER** et **A. GUYOT** (*Bull. de la Soc. Chim.*, 1904, t. **31**, p. 793 et 979).

M. Grignard a montré que les combinaisons organomagnésiennes de la forme R-Mg-Br réagissent sur les groupes carbonyles des cétones pour donner, après décomposition par l'eau des carbinols correspondants :

Les auteurs ont fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur un excès d'anthraquinone et obtenu le *phényloxanthranol*, d'après l'équation :



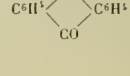
En employant un excès de bromure de phénylmagnésium, on obtient le *dihydrure d'anthracène-γ-dihydroxylé-γ-diphénylé symétrique* :



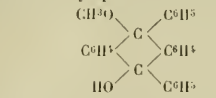
L'acide sulfurique dissout ce diol avec une coloration bleu-indigo très intense et très caractéristique; tous les phénylcarbinols donnent des solutions sulfuriques fortement colorées, en orangé dans le cas du triphénylcarbinol et en vert dans le cas du naphtyldiphénylcarbinol. Le phényloxanthranol se dissout avec une coloration rouge fuchsine.

Le diol se forme aussi quand on remplace l'anthraquinone par le phényloxanthranol ; mais le rendement n'atteint pas 50 % de la théorie.

Si l'on remplace le phényloxanthranol par son éther méthylique :

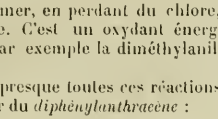


on obtient avec un rendement presque théorique l'éther monométhylique du diol :



L'éther dichlorhydrique se précipite en feuillets nacrés, quand on traite par l'acide chlorhydrique une solution du diol dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Cet éther a une tendance à se transformer, en perdant du chlore, en diphénylanthracène. C'est un oxydant énergique, et il transforme par exemple la diméthylaniline en colorants violets.

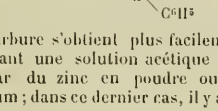
Dans presque toutes ces réactions, les auteurs ont pu isoler du *diphénylanthracène* :



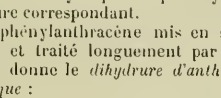
Ce carbure s'obtient plus facilement et très pur, en traitant une solution acétique et bouillante du diol par du zinc en poudre ou de l'iodure de potassium ; dans ce dernier cas, il y a mise en liberté d'iode.

Il prend encore naissance par réduction de l'éther monométhylique du diol, par simple fusion de l'éther dichlorhydrique et par oxydation à l'air du dihydrure correspondant.

Le diphénylanthracène mis en suspension dans l'alcool et traité longuement par l'amalgame de sodium donne le *dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique* :



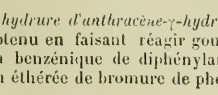
Le *dihydrure d'anthracène-γ-hydroxylé-γ-triphénylé* a été obtenu en faisant réagir goutte à goutte une solution benzénique de diphénylanthrone sur une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium :



L'action de l'eau introduit HO à la place de Br.MgO et donne le corps cherché. Celui-ci se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec la coloration rouge orangé du triphénylcarbinol et se condense avec le phénol et l'aniline.

Les éthers méthylique se préparent en versant une solution toluénique concentrée et bouillante du carbinol dans l'alcool correspondant bouillant, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Le *dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé* :



se précipite quand on traite par la poudre de zinc une solution acétique bouillante du carbinol ou de ses éthers. Ce corps se dissout dans SO^4H^2 sans le colorer.

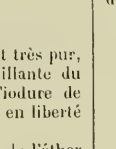
L'*éther méthylique de l'acide triphénylméthane-o-carbonique* s'obtient en agitant une solution alcaline de l'acide avec du sulfate neutre de méthyle en léger excès : le bromure de phénylmagnésium réagit sur lui et donne un corps, que l'acide sulfurique concentré dissout en rouge orangé.

La solution se décolore, par suite de la formation de dihydrure d'anthracène-γ-triphénylé.

R.

IMINES (Condensation des) avec les cétones-α-éthyléniques, par M. **CH. MAYER** (*Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. **31**, p. 985).

Le produit de la condensation de la benzylidène-aniline soit avec l'acétone, soit avec la benzylidène-acétone, est identique. Le corps est la triphénylpipéridone :



R.

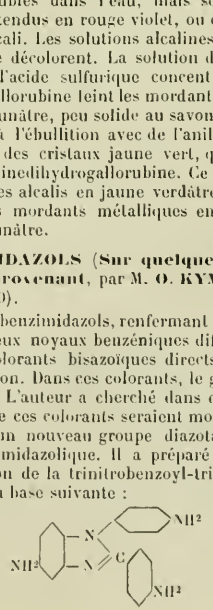
GALLORUBINE (Sur la), par MM. **W. FEUERSTEIN** et **K. BRASS** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 827).

La gallorubine provient de la condensation au bain-marie d'isatine et de dioxycoumarone dissoutes dans l'eau, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique fumant (30 fois le poids de l'isatine). Ce corps cristallise dans l'alcool absolu, avec 1 molécule d'alcool de cristallisation, qu'il perd à 120-130° ; exempt d'alcool, il se présente en cristaux rouge brun, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les alcalis étendus en rouge violet, ou en bleu s'il y a excès d'alcali. Les solutions alcalines verdissent à l'air, puis se décolorent. La solution de la gallorubine dans l'acide sulfurique concentré est violet foncé. La gallorubine teint les mordants métalliques en violet brunâtre, peu solide au savon.

Chauffée à l'ébullition avec de l'aniline en excès, elle donne des cristaux jaune vert, qui constitueraient l'anilinedihydrogallorubine. Ce corps se dissout dans les alcalis en jaune verdâtre et teint faiblement les mordants métalliques en jaune verdâtre ou brunâtre. R.

BENZIMIDAZOLS (Sur quelques) et colorants en provenant, par M. **O. KYM** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 1070).

Les amidobenzimidazols, renfermant deux groupes NH^2 dans deux noyaux benzéniques différents, donnent des colorants bisazoïques directs, tirant très bien sur coton. Dans ces colorants, le groupe imide reste intact. L'auteur a cherché dans quel sens les propriétés de ces colorants seraient modifiées par la présence d'un nouveau groupe diazotable dans le noyau benzimidazolique. Il a préparé dans ce but, par réduction de la trinitrobenzoyl-triaminodiphénylamine, la base suivante :



Diazotée et combinée à divers développeurs, elle donne des colorants directs qui ne montrent pas d'affinité plus grande pour le coton que la première série : le groupe imide semble donc devoir rester intact.

R.

ÉTHERS dinitrophényliques du 3-chlor-4-aminophénol et du 4-aminophénol, par MM. **FRÉDÉRIC REVERDIN** et **AUGUSTE DRESEL**. *Bull. Soc. chim. Paris*, 1904, p. 1079[1].

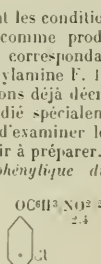
Nous avons observé que, lorsqu'on fait réagir le chlorodinitrobenzène $C^6H^3Cl.NO^2$ **1. 2. 4** sur le chloraminophénol :

$$C^6H^3\text{-}OH\text{-}Cl\text{-}NH^2\ \mathbf{1.3.4}$$

il se forme, suivant les conditions dans lesquelles se fait la réaction, comme produit principal l'éther dinitrophénylique correspondant, ou bien la chloroxydinitrodiphénylamine F. 189°, que l'un de nous et Crépieux [1] avons déjà décrite.

Nous avons étudié spécialement l'éther en question dans le but d'examiner les colorants azoïques qu'il pouvait servir à préparer.

L'*éther dinitrophénylique du m.-chlor-p.-aminophénol* :



s'obtient en faisant réagir le chlorodinitrobenzène sur le chloraminophénol en solution alcoolique en présence d'un excès d'acétate de soude.

On fait bouillir pendant plusieurs heures une solution de 20 gr. de chlorodinitrobenzène, 13 gr. de chloraminophénol, 30 gr. d'acétate de soude dans 400 c. c. d'alcool; puis on filtre; il se dépose par le refroidissement des cristaux jaune brun, qui après purification sont en longues aiguilles jaune brun F. 137°.

Analyse. — 0 gr. 1824 de substance ont donné 0 gr. 0838 AgCl et 0 gr. 020731 Cl, — soit en centièmes, calculé pour : $C^{12}H^7O^5N^3Cl$; Cl, 11,47 ; — trouvé : Cl, 11,37.

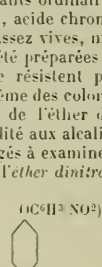
Ce composé est facilement soluble dans l'acétone, le benzène et le chloroforme à froid, soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique, insoluble dans la ligroïne ainsi que dans la solution de carbonate de soude.

On a retiré des eaux-mères de première cristallisation une petite quantité de chloroxydinitrodiphénylamine, qui prend en même temps naissance dans cette réaction.

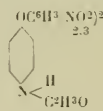
Si, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on chauffe simplement la solution alcoolique du chlorodinitrobenzène et du chloraminophénol sans addition d'acétate de soude, on obtient non plus l'éther, mais bien la chloroxydinitrodiphénylamine. Cette dernière se forme encore, en même temps que des produits résineux, lorsqu'on fond au bain d'huile vers 150° les deux composés en présence d'acétate de soude.

Lorsqu'on opère avec le chloraminophénol $C^6H^3OH.Cl.NH^2$ **1.2.4**, on obtient toujours, quel que soit le procédé employé, comme produit principal, la chloroxydinitrodiphénylamine [2], connue de F. 183°. La position du Cl dans le voisinage immédiat du NH^2 ou du OH oriente donc la réaction d'une manière différente. En essayant de chlorer l'éther dinitrophénylique du *m.*-chlor-*p.*-aminophénol en solution acétique au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique, nous avons constaté que la molécule se scindait, et nous avons retiré du produit de la réaction de la trichloroquinone F. 165°. L'éther en question se laisse facilement diazoter lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique conc. et qu'on introduit le nitrite dans la pâte obtenue en ajoutant de la glace à la solution sulfurique. Le dérivé diazoïque facilement soluble nous a fourni avec les divers copulants ordinaires (β-naphtol, sulfonaphtol **1.4**, sel R, acide chromotrope, etc.) des matières colorantes assez vives, mais qui, en particulier celles qui ont été préparées avec le sel R et le sulfonaphtol **1.4**, ne résistent pas à l'action des alcalis. Il en est de même des colorants obtenus avec un dérivé sulfonique de l'éther dinitrophénylique.

Le manque de solidité aux alcalis des colorants en question nous a engagés à examiner concurremment ceux qui dérivent de l'*éther dinitrophénylique du p.-aminophénol* :

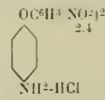


Nous avons obtenu cet éther en faisant réagir le chlorodinitrobenzène sur l'acétylamidophénol, puis saponiliant le produit de la réaction. On a fait bouillir pendant 2 heures une solution de 14 gr. d'acétylaminophénol, 20 gr. de chlorodinitrobenzène et 6 gr. de potasse caustique dans 450 c. c. d'alcool, puis on a filtré. Il se sépare par le refroidissement de jolis cristaux jaune brun qui, après purification et cristallisation dans le benzène, se présentent sous la forme de feuillets brillants blanc jaunâtre, F. 195°. Ce composé, qui constitue l'éther dinitrophénylique du *p.*-acétylaminophénol :



est facilement soluble dans l'acétone, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le benzène ; assez soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne ainsi que dans la solution de carbonate de soude.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il se saponifie pour donner le *chlorhydrate de l'éther dinitrophénylique du p.-aminophénol* :



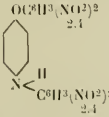
dont la solution aqueuse fournit par addition d'alcali la base sous forme cristalline. La base pure obtenue par cristallisation dans l'alcool est en feuillets brillants jaune foncé, F. 144°. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le benzène ; peu soluble dans l'eau et insoluble dans la ligroïne.

Lorsqu'on fait réagir sur la solution alcoolique de cette base le chlorodinitrobenzène en présence

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, p. 1061.

(2) Brevet allemand n° 128725 du 2 mai 1900 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, p. 1060.

d'acétate de soude, on obtient un composé cristallisant en feuillets jaune d'or, F. 225°, identique à l'éther dinitrophénylique de la *p.*-oxy-dinitrodiphénylamine :



ce produit, décrit dans le brevet allemand (1) n° 111892 du 9 novembre 1899 avait été préparé par l'action du chlorodinitrobenzène sur l'oxydinitrodiphénylamine en présence d'alcali.

La formule indiquée ci-dessus pour l'éther dinitrophénylique du *p.*-aminophénol se trouve donc prouvée par ce fait.

L'éther en question est scindé par l'action du chlorate de soude et de l'acide chlorhydrique en donnant lieu à la formation de quinone chlorée.

Diazoté par la méthode habituelle, il fournit avec les divers copulants des colorants azoïques qui paraissent un peu plus stables envers les alcalis que les colorants correspondants obtenus avec l'éther dinitrophénylique du chloraminophénol, mais pas suffisamment pour présenter de l'intérêt au point de vue pratique.

La sulfonation de l'éther a conduit à un acide sulfonique dont les colorants azoïques dérivés sont complètement instables envers les alcalis.

LICHENS (Sur quelques substances contenues dans les) à Orseille, par M. **RONCERAY** (*Bull. Soc. chim. Paris*, 1904, p. 1097).

Pendant le cours des recherches faites au laboratoire de matière médicale de l'École supérieure de pharmacie, nous avons été amené, incidemment, à nous occuper de l'étude chimique des lichens à Orseille. Ce travail était à l'impression, lorsque nous avons eu connaissance des recherches de M. Juillard (2) sur le même sujet ; ce sont nos résultats que nous exposerons ici.

Préparation de l'acide lécanorique. — Nous avons essayé successivement la méthode de Stenhouse par la chaux, la méthode de Hesse par l'éther ; il vaut mieux, à notre avis, employer la méthode suivante :

Les lichens sont traités par l'alcool à 95° chaud ; la liqueur verte obtenue est traitée tiède par le noir animal pendant 1/4 d'heure, filtrée, puis additionnée d'eau distillée ; l'acide lécanorique se précipite à l'état gélatineux, mélangé d'acide roccellique. On reprend ce précipité par un lait de chaux qui dissout seulement l'acide lécanorique ; on filtre. La liqueur est additionnée de HCl jusqu'à réaction acide ; l'acide lécanorique précipité est recueilli sur un filtre ; on le redissout dans l'alcool à 60° bouillant ; il se décompose par refroidissement de longues aiguilles prismatiques.

Préparation de l'érythrine. — Les préparations de l'érythrine indiquées jusqu'ici ne permettaient pas d'obtenir facilement cette substance. Si, en effet, le procédé de Schunck la donnait pure, c'était en petite quantité ; quant au procédé de Heeren, modifié par Stenhouse, puis par Hesse, il la donnait en grande abondance, mais mélangée d'une impureté dont il est à peu près impossible de se débarrasser d'après Stenhouse lui-même.

C'est pourquoi nous avons cherché une méthode permettant de préparer l'érythrine pure en abondance. Nous allions la publier, lorsque M. Juillard fit connaître une préparation permettant, dit-il, de l'obtenir facilement cristallisée, et consistant à traiter à froid les lichens préalablement lavés à l'éther, par un dissolvant tel que : l'alcool, l'acétone, ou encore par l'acide acétique. M. Juillard ne donne pas davantage de détails ; aussi exposons-nous notre procédé qui, au surplus, n'a de ressemblance avec le sien que par l'emploi d'acide acétique ; encore l'employons-nous chaud et dilué au 1/5, sans le lavage préalable par l'éther.

Les lichens sont traités à l'ébullition par une solution d'acide acétique au 1/5. Le liquide, filtré bouillant, laisse déposer par refroidissement des cristaux microscopiques. Ces cristaux, essorés à la trompe, donnent une masse colorée en vert par la chlorophylle. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'alcool absolu chaud ; la liqueur filtrée, de couleur verte, est additionnée de chloroforme jusqu'à commencement de trouble. L'érythrine ne tarde pas à se déposer sous forme de cristaux : on décante la liqueur verte qui a retenu la chlorophylle, et le résidu est essoré à la trompe. Enfin ce résidu essoré est redissous dans l'alcool à 60° bouillant ; par refroidissement, on obtient des aiguilles prismatiques que l'on essore et qu'on sèche.

Points de fusion de l'érythrine et de l'acide lécanorique. — L'érythrine obtenue par le procédé que nous venons d'indiquer, et desséchée à 100° jusqu'à poids constant, possède un point de fusion différent de ceux indiqués par les auteurs ; les uns, en effet, indiquent 139°, Hesse 148°, M. Juillard 148°, tandis que nous avons trouvé 164°. Ces différents chimistes n'indiquent pas le mode opératoire suivi par eux ; nous avons remarqué qu'au-dessus de 100° l'érythrine se décompose lentement, de sorte qu'il nous a été impossible de prendre le point de fusion en chauffant graduellement. Aussi avons-nous employé le bloc Maquenne en observant les précautions indiquées par cet auteur, et nous avons trouvé 164° comme point de fusion instantanée.

Nous avons été amené de même à rectifier le point de fusion de l'acide lécanorique. Hesse donne 166°, d'autres chimistes 154°. Cette substance se décomposant lentement au-dessus de 100°, nous avons pris son point de fusion au bloc Maquenne, après l'avoir desséché à 100° jusqu'à poids constant ; nous avons ainsi trouvé 201° comme point de fusion instantanée.

Nature de la substance chromogène contenue dans les principaux lichens à Orseille.

Les chimistes qui ont étudié la question n'ont pas toujours déterminé avec exactitude l'espèce botanique des lichens qu'ils étudiaient ; il s'en est suivi de nombreuses contradictions dans les résultats, les uns trouvant de l'acide lécanorique dans un lichen, d'autres y trouvant de l'érythrine.

Et, maintenant encore, on n'est pas complètement fixé sur la nature des substances chromogènes contenues dans les principaux lichens à Orseille. Nous avons donc été conduit à reprendre la question en ayant soin de déterminer d'une façon exacte chacun de nos lichens. Nous avons ainsi confirmé

(1) *Chem. Centralblatt* (2), 1900, p. 610.

(2) Juillard, Sur l'érythrine (*Bull. Soc. Chem.*, 1904, **31**, p. 610).

les recherches de Hesse (1) en ce qui concerne la présence de l'érythrine dans le *Roccella Montagnei* Bél., de l'acide lécanorique dans le *R. tinctoria* DC; pour le *Dendrographa leucophæa* Darbish, nous y avons déterminé la présence de l'érythrine, qu'on n'y avait pas encore signalée.

Roccella tinctoria DC. — Nous avons soumis le *R. tinctoria* DC au traitement indiqué plus haut pour obtenir l'acide lécanorique pur. Le produit obtenu se présente sous forme de longues aiguilles très flexibles. Nous nous sommes assuré de la pureté de cette substance par la méthode des dissolutions fractionnées de la façon suivante :

Nous avons choisi l'acétone comme dissolvant.

Un grand excès du produit a été traité par l'acétone à chaud; la dissolution obtenue a été décantée et exposée au refroidissement.

Le résidu essoré a été traité de la même façon; on a obtenu ainsi une seconde dissolution, qui a été mise dans les mêmes conditions que la première.

Enfin, sur le résidu, on a fait une nouvelle opération semblable, et la 3e solution a été mise dans les mêmes conditions que les deux autres.

On a laissé les solutions prendre la température du laboratoire, soit 13°,5. Une partie du produit s'était séparée, et nous étions sûr ainsi d'avoir 3 solutions saturées exactement à cette température.

On a prélevé alors 5 c.c. de chacune de ces solutions saturées; ces prélèvements ont été évaporés séparément dans 3 vases tarés. On a desséché ensuite à 100° jusqu'à poids constant puis pesé. Les poids des résidus ont été les suivants :

	Gr.
1re capsule	0,3508
2e —	0,3526
3e —	0,3516

Dans les trois cas, la solubilité est la même; on peut donc en conclure la pureté probable du produit.

Il présente d'ailleurs les propriétés générales de l'acide lécanorique.

Il est très hygroscopique.

Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, l'acétone, qui en dissout 7 % à 13°,5 d'après nos expériences.

Il se dissout dans les solutions alcalines et en est précipité par les acides à l'état gélatineux.

Il donne une coloration rouge fugitive avec les hypochlorites, violacée avec le perchlorure de fer.

Traité par l'eau de baryte à l'ébullition, il donne de l'orcine, que nous avons caractérisée par ses propriétés générales.

Enfin le produit étant desséché à 100°, nous avons soumis 0 gr. 4121 à la combustion et obtenu les résultats suivants :

$H^2O = 0,1678$ $CO^2 = 0,9121$

ce qui donne pour 100 gr. de substance :

$H = 4,52$ $C = 60,37$

Les chiffres théoriques pour la formule $C^{16}H^{14}O^6$ sont :

$H = 4,40$ $C = 60,37$

Le *Roccella tinctoria* DC contient donc de l'acide lécanorique.

(1) O. Hesse, Beiträge zur Kenntniss der Flecht. und ihrer charakteristischen Bestandtheile (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1898, **57**, p. 257 et 264).

Roccella Montagnei Bél. — Le lichen a été traité par la méthode que nous avons donnée plus haut pour l'obtention de l'érythrine pure.

Le produit obtenu se présente sous forme d'une masse blanche, légère, soyeuse, présentant les propriétés suivantes :

Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, dans l'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement; peu soluble dans l'éther et le chloroforme; soluble dans les alcalis, d'où il est précipité par les acides en très léger excès.

Il donne une coloration rouge intense et fugitive avec les hypochlorites, une coloration violacée avec le perchlorure de fer.

Enfin, la substance primitive, soumise à l'analyse, nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance..... 0gr.2536

$H^2O = 0,1282$ $CO^2 = 0,5278$

Ce qui donne pour 100 gr. :

$H = 5,36$ $C = 56,78$

Les chiffres théoriques pour la formule $C^{20}H^{22}O^{10}$ sont pour 100 :

$H = 5,21$ $C = 56,87$

Il existe donc bien de l'érythrine dans le *R. Montagnei* Bél.

Dendrographa leucophæa Darbish. — Nous avons caractérisé l'érythrine de la même façon que précédemment.

Présence de l'orcine libre dans les principaux lichens à Orseille.

La présence de l'orcine libre n'a été signalée jusqu'ici que dans certains *Pertusaria*. Nous avons été conduit à supposer sa présence dans le *R. tinctoria* Ach., le *R. Montagnei* Bél., le *Dendrographa leucophæa* Darbish. Nous avons pu montrer qu'elle y existe en effet, en petite quantité, c'est vrai, mais cependant en quantité suffisante pour intervenir d'une façon appréciable dans la préparation de l'orseille et la faire considérer sous un jour particulier, quant à son origine et à ses transformations dans la plante.

Nous avons démontré que cette substance se trouve surtout dans les apothécies, spermogonies et sorédies, mais surtout dans les apothécies. Nous mettrons cette observation à profit, en choisissant des rameaux fructifiés abondamment.

Tout d'abord, il est nécessaire de donner quelques détails sur le choix du procédé d'extraction. Il ne faut pas oublier, en effet, que nous sommes en présence d'érythrine ou d'acide lécanorique, tous deux assez facilement dédoublables en acide orsellique, puis orcine. On ne pourra donc employer un dissolvant de l'orcine ayant une action décomposante sur ces éthers chromogènes.

L'alcool à l'ébullition ne pourra être employé. L'alcool froid pourrait l'être à la rigueur, mais il présente l'inconvénient de dissoudre les éthers chromogènes en grande quantité.

L'eau bouillante ou froide ne peut servir davantage.

Nous nous sommes arrêté à l'éther, qui dissout facilement l'orcine et ne décompose pas les éthers chromogènes, ainsi que nous nous en sommes assuré.

400 gr. de *R. Montagnei* Bél. ont été passés au

moulin ; la poudre spongieuse obtenue a été épuisée à l'éther par macérations successives de 24 heures. Les liqueurs obtenues présentaient une coloration verte, due à la chlorophylle ; on les a traitées par le noir animal, qui a enlevé cette dernière et laissé une teinte jaune. Le résidu de l'évaporation de cette liqueur a été séché, pulvérisé et trituré avec une petite quantité d'eau froide ; on élimine par ce dissolvant l'acide roccellique et les éthers chromogènes. La liqueur filtrée présente une saveur sucrée, légèrement amère, premier indice de la présence de l'orcine ; elle a été évaporée dans le vide sulfurique. Le résidu sirupeux, jaunâtre, ne cristallise pas facilement de lui-même, mais une parcelle d'orcine détermine une cristallisation abondante en aiguilles radiées.

Ces cristaux ont été purifiés par cristallisation dans le chloroforme.

Nous avons reconnu, au produit ainsi obtenu, toutes les propriétés de l'orcine. Par suite, l'orcine existe donc à l'état libre dans le *R. Montagnei* Bél. ; nous avons constaté de même sa présence dans le *R. tinctoria* DC. et le *Dendrographa leucophæa* Darbish.

Mode de formation de l'acide lécanorique et de l'érythrine dans les lichens.

Pour bien se figurer cette formation, nous rappellerons les deux faits suivants :

1° Certaines algues produisent de l'érythrite, et c'est justement chez l'une d'elles que Lamy (1) l'a découverte (Physcite) ;

2° Nous avons montré ailleurs (2) que l'orcine libre se trouve répandue dans le champignon de certains lichens à Orseille (*R. tinctoria* DC, *R. Montagnei* Bél., *Dendrographa leucophæa* Darbish), et qu'elle est produite exclusivement par lui.

Considérons dès lors ce qui se passe chez le *R. tinctoria* DC.

L'algue n'y produit pas d'érythrite ; l'orcine fournie par le champignon est transformée en acide lécanorique et rejetée au dehors.

Chez le *Roccella Montagnei* Bél., l'algue, qui est d'une espèce différente de celle du *R. tinctoria* DC, produit de l'érythrite ; cette érythrite se combine à l'acide lécanorique formé comme plus haut, au moment de sa naissance, et c'est du lécanorate d'érythrite ou érythrine qui se trouve rejeté au dehors.

Ainsi s'explique la présence d'acide lécanorique dans certains lichens, d'érythrine dans d'autres.

De plus, cela nous permet d'apporter un nouvel argument en faveur d'une idée récente sur la constitution de l'érythrine. La formule de De Luynes, d'après laquelle l'érythrine serait de l'éther diorsellique de l'érythrite, ne permet pas d'expliquer toutes les réactions de ce corps. C'est ce qui a conduit Hesse d'une part, M. Juillard de l'autre, à en donner un autre schéma.

En particulier Hesse (3) en a fait un lécanorate d'érythrite. Or, d'après le mode de formation que nous venons d'expliquer, cette façon de voir serait très rationnelle.

En résumé : 1° nous donnons une méthode pratique de préparation de l'érythrine pure ;

2° Les chiffres donnés jusqu'ici comme points de fusion de l'érythrine et de l'acide lécanorique étaient gravement inexacts ; nous les avons rectifiés ;

3° Il existe de l'acide lécanorique dans le *Roccella tinctoria* DC, de l'érythrine dans le *R. Montagnei* Bél. et le *Dendrographa leucophæa* Darbish ;

4° Il existe de l'orcine libre dans les trois lichens précédents.

LES COULEURS D'ANILINE (La classification, les propriétés et le mode d'action sur l'organisme animal des couleurs artificielles ; les méthodes de recherche et les lois sanitaires russes et étrangères relatives à ces couleurs. Étude expérimentale, par M. KHLOPINE, Jurieff (Dorpat), 1903. Ouvrage couronné par le Conseil Médical du Ministre de l'Intérieur, 298 pages, avec tableau synoptique et index complet des couleurs, (d'après le *Bulletin de l'Institut Pasteur*, t. **2**, 1904, p. 68).

L'emploi des couleurs d'aniline se répandant de plus en plus, leur étude au point de vue sanitaire présente pour les médecins, et particulièrement pour les hygiénistes, un intérêt considérable. L'ouvrage de Khlopine se rapporte justement à ce sujet. Il peut être divisé en deux parties : l'une chimique et l'autre, plus importante, sanitaire.

La partie chimique contient un exposé complet des propriétés chimiques des couleurs et la description de leurs réactions caractéristiques. Les tableaux synoptiques de Gnehm et Sourbeix complètent utilement cette partie.

La partie sanitaire contient tout d'abord l'exposé des recherches personnelles de l'auteur relatives à l'action des couleurs d'aniline sur l'organisme animal. Khlopine introduisait les solutions et les émulsions des couleurs, dans de l'eau distillée, dans l'estomac des chiens à l'aide d'une sonde ; pour voir l'action de ces couleurs sur la peau, il appliquait des bandes de laine imbibées de ces solutions sur différentes parties du corps chez l'homme et les faisait porter ou les portait lui-même de 7 à 14 jours sans les enlever. Il a pu étudier de cette façon 50 couleurs appartenant à 10 groupes chimiques différents en les choisissant parmi celles qui n'avaient pas été étudiées auparavant. De ce nombre, il a trouvé 15 couleurs (30 %) nettement toxiques et 20 (40 %) suspectes, c'est-à-dire provoquant quelques troubles de la digestion, de la fonction rénale ou de l'état général (introduction *per os*). En application sur la peau, deux seulement (l'auramine O et l'oursol O) produisirent une dermatite ; toutes les autres se sont montrées inoffensives. Les auteurs qui se sont occupés de cette question avant Khlopine ont trouvé sur 68 couleurs étudiées 22 toxiques, ce qui donne une proportion de 36,7 % bien proche de celle de Khlopine.

Il n'est malheureusement pas possible d'établir un rapport défini entre la composition chimique et la toxicité ; tout ce qu'on peut dire, c'est que la plupart des couleurs toxiques appartiennent aux groupes azo, nitro, et triphényl-thyosine, ainsi que auramine. Les couleurs sulfureuses (?) dites de Vidal sont toutes très toxiques. Il est aussi à remarquer que c'est parmi les couleurs jaunes et orange que l'on rencontre le plus de composés toxiques ; il y en a beaucoup moins parmi les violettes et vertes et pas du tout parmi les rouges.

Quant au mode d'action de ces couleurs et quant aux lésions provoquées par elles, Khlopine a constaté,

(1) Lamy, Mémoire sur deux composés organiques nouveaux (*Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 1852, p. 33).

(2) Ronceray, Contribution à l'étude des lichens à Orseille (*Thèse de Pharmacie*, 1904, p. 56).

(3) O. Hesse, *loc. cit.*, **57**, p. 257.

dans la plupart des cas, la mort par la paralysie du cœur avec dégénérescence parenchymateuse du cœur et du foie, les hémorragies stomacales et la congestion des viscères. Il faut faire une exception pour le méthylorange qui provoque des phénomènes et des lésions médullaires et pour les couleurs de Vidal, qui donnent un tableau très caractéristiques correspondant en tous points à la forme apoplectique de l'intoxication par H^2S.

D'après toutes ces données et en prenant en considération que, dans les cas d'une action prolongée, ces couleurs d'aniline, même celles qui d'après les expériences paraissent inoffensives, pourraient provoquer des troubles, Khlopine conclut d'une façon catégorique contre l'emploi des couleurs d'aniline dans la préparation des produits alimentaires et des boissons.

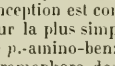
A la fin de l'ouvrage, nous trouvons un recueil des lois et des décrets sanitaires réglant l'emploi de ces couleurs dans presque tous les pays d'Europe (Allemagne, Autriche, Angleterre, France, Italie, Suisse, Roumanie, Suède, Russie), et un index de toutes les couleurs se trouvant dans le commerce.

En somme, ce livre présente une mise au point complète de la question traitée et peut servir utilement, non seulement aux hygiénistes, mais à toute personne qui voudrait s'intéresser à l'étude expérimentale de cette question.

MÉTHINAMMONIUM (Couleurs de), par MM. **H. RUPE** et **G. SCHWARZ** (*Zeits. Färbem u. Textil Industrie*, 1904, p. 397).

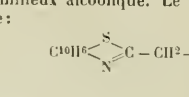
MM. Rupe et Porai-Koschitz ont déjà montré que les produits de condensation de l'aminobenzaldéhyde avec l'α-méthylbenzimidazol, à l'état de sels d'acides minéraux, sont des colorants qui peuvent teindre la laine, la soie et surtout le coton mordancé au tannin. Seuls les dérivés aminés en para et en ortho possèdent cette propriété : on en conclut que les sels des colorants ont une constitution quinoïde, d'où le nom de colorants de méthinammonium qui leur a été donné. La justesse de cette conception est corroborée par la préparation de la couleur la plus simple de cette série, le chlorhydrate de p.-amino-benzylidénacétophénone.

Le chromophore des dérivés du méthylbenzimidazol est le groupe :



Au lieu du groupe NH, on a introduit S ou O, c'est-à-dire fait des thiazols et des oxazols, donnant des colorants analogues.

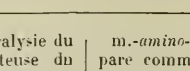
o.-*amino-cinnaménył-β-napthothiazol.* — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré par le chlorure stanneux, en milieux alcoolique. Le chlorhydrate de cette base :



en présence d'un petit excès d'acide, donne une solution rouge-orange et teint le coton tanné en jaune. L'addition d'un grand excès d'acide fait disparaître la coloration rouge de la solution.

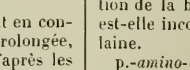
La base diazotée et copulée avec l'acide H donne un colorant qui teint directement le coton en bleu, en bain faiblement alcalin : la moindre trace d'acide fait virer le bleu en rouge.

m.-*amino-cinnaménył-β-naphtothiazol.* — Il se prépare comme le précédent. La seule formule possible :



exclut la constitution quinonique. Aussi la dissolution de la base dans l'acide chlorhydrique étendu est-elle incolore et ne teint ni le coton tanné, ni la laine.

p.-*amino-cinnaménył-naphtothiazol.* — Même préparation que pour les deux corps précédents. Le chlorhydrate :



donne une dissolution rouge avec l'eau : il teint le coton en rouge, plus fortement que le dérivé ortho.

Diméthyl-p.-*amino-cinnaménył-β-naphtothiazol.* — La condensation du thiazol et de la para-aminobenzaldéhyde donne un rendement presque quantitatif.

L'introduction du groupe auxochrome $N(CH^3)^2$ rend le colorant plus substantif; un tissu de coton mordancé au tannin et rongé en blanc à la soude teint en bain acide, prend pour le fond une coloration rouge, tandis que le blanc devient rose. Les nuances résistent au savon, mais virent à la moindre trace d'acide.

Le chlorhydrate de la base est dissocié par l'eau et l'alcool, qu'il colore en rouge foncé : cette solution renferme probablement un monochlorhydrate, le dichlorhydrate étant jaune.

o.-*amino-cinnaménył-α-naphtothiazol.* — On réduit le dérivé nitré en solution alcoolique par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique. Les propriétés tinctoriales du chlorhydrate sont à peu près les mêmes que pour les dérivés précédents : les nuances sont plus pleines et moins rouges.

m.-*amino-cinnaménył-α-naphtothiazol.* — Les solutions, comme pour le dérivé correspondant du β-naphtothiazol, sont incolores et ne teignent pas.

p.-*amino-cinnaménył-α-naphtothiazol.* — La solution chlorhydrique est rouge foncée et teint le coton tanné en jaune rouge.

En résumé, les dérivés aminés des deux cynnaménył-naphtothiazols, à l'état de sels, sont des colorants, quand le groupe NH^2 est en ortho ou en para vis-à-vis du groupe CH = CH, cas où l'on peut leur attribuer la forme quinoïde.

R.

GOUDRON (Relations entre les couleurs du) et les fibres textiles), par M. **H. BEHRENS** (*Chem. Zeit.*, 1903, p. 1252).

Les fibres employées pour la fabrication des tissus et du papier présentent le phénomène de la double réfraction. Avec le lin, le chanvre et la ramie, la lumière polarisée s'étend jusqu'au vert du second degré et, avec la laine et la soie, jusqu'à l'orange du premier degré. La double réfraction se montre le plus faible pour le coton et la laine.

Les fibres végétales peuvent être rendues dichroïques par la teinture; mais ce dichroïsme n'est pas lié à la structure cristalline, car l'indigo, qui cristallise et est fortement dichroïque, ne confère pas cette dernière propriété aux tissus teints avec lui. Un léger dichroïsme est obtenu en teignant avec le

beun Bismarck, la safranine ou le bleu méthylène en solution neutre; mais les couleurs de benzidine sont les seules qui donnent un fort dichroïsme : le rouge Congo et la benzoazurine, par exemple, teintes avec le carbonate de soude et les chlorures ou iodures de zinc et l'acide sulfurique. La laine et la soie ne sont pas rendues dichroïques par la teinture.

Il n'y a que peu de couleurs qui confèrent le dichroïsme aux fibres végétales, et il n'y en a pas qui le donne à la laine et à la soie, qui possèdent à un plus haut degré la double réfraction. Le lin teint avec la benzoazurine présente un fort dichroïsme : la laine, teinte en bleu avec la même couleur, n'en présente point du tout. Cela porterait à penser que le colorant est déposé d'une manière régulière sur la fibre végétale, et de façon irrégulière sur la fibre animale. La teinture des fibres animales peut être considérée comme une solution solide, ou, si on considère la teinture comme un phénomène chimique, à la structure amorphe, excluant la double réfraction, de la laine et de la soie. Pour les fibres végétales teintes avec les couleurs de benzidine, aucune de ces théories n'est valable, et il faut admettre que les molécules de la cellulose ont une structure semblable à celle des cristaux à axes inégaux, et que les molécules du colorant adhèrent à la fibre de telle manière que les vibrations de la lumière polarisée peuvent être transmises des molécules de la cellulose à celles du colorant, seulement dans certaines directions. L'adhérence du colorant peut être considérée comme provenant d'une extension symétrique suivant les lois de cristallographie ou d'une combinaison chimique. Mais on peut objecter à la première théorie que, jusqu'à présent, on n'a pu obtenir les couleurs de benzidine cristallisées. La seconde admet implicitement que le dichroïsme dû à la teinture est la preuve que le colorant a contracté une combinaison chimique avec la fibre.

Il s'agit donc de savoir si ce sont les groupes cétoniques, c'est-à-dire les moins actifs, ou les groupes hydroxyles de la cellulose qui jouent un rôle prépondérant dans la fixation du colorant. Ces derniers peuvent être remplacés par des radicaux acides, ce qui montre que les éthers de la cellulose peuvent être teints aussi fortement et aussi solidement que la soie et la laine, tandis que la faculté de la cellulose de fixer les couleurs de benzidine est abolie.

L'hexanitrate de cellulose préparé avec le lin ne ne se teint pas dans une solution chaude de benzoazurine, renfermant un peu de carbonate de soude. Le même résultat fut obtenu avec deux échantillons de coton-poudre et un échantillon d'hexanitrate de cellulose préparé avec de la paille. Des fils de collodion (penta-et tétranitrate) se teignirent légèrement, avec dichroïsme. Le dinitrate, obtenu en chauffant avec soin le coton-poudre dans une solution étendue de soude, jusqu'à ce que le coton devint brun et commençât à se dissoudre, se teignit en bleu pâle, avec léger dichroïsme. Une partie des fils était teinte, l'autre non, ce qui tendrait à prouver qu'il y eut saponification du dinitrate. La dénitrification complète, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, donna des produits qui se teignaient plus avec le benzoazurine et montraient plus de dichroïsme que la cellulose originelle. La structure de la molécule de cellulose n'est donc pas altérée par l'introduction de groupes nitro. Le benzoate de cellulose se prépare en faisant réagir sur le lin mercerisé de la soude caustique et du chlorure de benzoyle. D'après Cross et Bevan, le tétrabenzoate est amorphe, tandis que les fibres prennent leur forme et leurs particularités microscopiques pendant la formation du dibenzoate. Celui-ci est fortement teint par la safranine et le vert malachite, mais sans montrer le moindre dichroïsme. La benzoazurine, en présence du carbonate de soude, teint faiblement le dibenzoate, mais non dans le cas où il a été préparé avec le benzène sulfochloré. La safranine et le bleu méthylène le teignent fortement, mais sans dichroïsme. Ces exemples montrent comme probable la fixation des colorants par les groupes hydroxyles de la cellulose. Il est impossible de décider s'il en est ainsi dans tous les cas; mais, avec les couleurs de benzidine, on peut considérer comme démontré que les deux groupes hydroxyles sont les premiers à être affectés dans la formation d'un éther. Il ne faut pas conclure que la teinture correspond toujours à une éthérification. Ce n'est pas à l'état d'acides sulfonés, mais de sels de sodium, probablement acides, que les colorants sont déposés sur la fibre, de sorte qu'ont peut considérer les fibres de la cellulose, teintes avec le rouge Congo, comme le sel de sodium de l'éther acide de la cellulose.

Les expériences suivantes éclairent considérablement le rôle des alcalis et des sels alcalins en teinture. Si les fibres du lin ou du coton sont plongées dans de la soude caustique, renfermant plus de 10 % d'alcali caustique, elles sont mercerisées et transformées, après lavage, en hydrocellulose, remarquable par son affinité pour les colorants et pour les nuances pleines et pures qu'elle acquiert. A ce point de vue, la fibre mercerisée ressemble beaucoup à la lignine, qui est aussi probablement une hydrocellulose.

Si le lin est mercerisé, après avoir été teint en benzoazurine, le bleu passe au rouge, et celui-ci dégorge dans la soude. L'eau en excès, le bicarbonate de soude et l'ammoniaque régénèrent la nuance bleue et fixent au contraire le colorant dissouts par la soude. L'examen microscopique de sections transversales de la fibre permet de suivre la pénétration de la couleur due à l'excès de pression osmotique de la soude caustique.

Si le lin est plongé dans une solution chaude de benzoazurine dans l'eau distillée, la fibre n'est teinte que faiblement et superficiellement. En présence de chlorure ou de sulfate de sodium, la nuance devient plus foncée ; mais il n'y pas pénétration de la fibre. On observe le même phénomène avec l'indigo; une cuve neutre ne donne pas de pénétration, tandis qu'une cuve fortement alcaline fait pénétrer le colorant dans l'intérieur de la fibre. On explique ainsi l'action de la soude dans la teinture en indigo, mais non la teinture des couleurs de benzidine, qui se teignent avec le carbonate de soude. Pour étudier ce qui se passe dans ce cas, il vaut mieux employer la benzoazurine que le rouge Congo.

A la température ordinaire, le carbonate de sodium n'agit pas sur le benzoazurine; mais, si l'on chauffe, la couleur devient violette et rouge vif à l'ébullition, comme si on avait ajouté de la soude caustique. Par refroidissement, la couleur retourne au violet, puis au bleu. Il est probable que le carbonate de soude est décomposé à l'ébullition et qu'il se forme de la soude caustique qui gonfle la fibre et empêche la fibre d'être recouverte d'un dépôt de couleur. Comme dans la teinture en indigo, il faut, pour la teinture en couleurs de benzidine, distinguer deux phases. Dans la première, il y a pénétra-

tion, déterminée par la soude caustique dans la seconde; le dépôt du colorant se produit dans un cas par suite de l'oxydation par l'oxygène de l'air, dans le second par suite de la neutralisation de la soude pendant le refroidissement.

La soie et la laine se teignent généralement le mieux sur bains acides. Les couleurs de benzidine ne teignent pas ces fibres sur bain alcalin, mais bien sur bain acide. Les nitrophénols sont de bons colorants pour soie, sur bain d'acide sulfurique ou chlorhydrique : ils teignent mal la soie sur bain alcalin. Les colorants basiques tirent fortement sur la laine et la soie en bain d'acide acétique, tandis que la présence d'alcali libre empêche la teinture. Beaucoup de colorants teignent la soie plus vite et à température plus basse que la laine. Dans une solution neutre de vert malachite, de bleu méthylène ou de safranine, ou bien dans une solution acide d'écarlate crocéine ou d'éosine, on peut teindre la soie à la température ordinaire, tandis que, pour obtenir sur la laine la même nuance, il faut pousser à 70°.

Si un tissu mixte de laine et de soie est plongé dans un bain de vert malachite, renfermant un peu d'acide acétique, la soie prend en 2 minutes une nuance d'un beau vert, à la température ordinaire, tandis que la laine reste non teinte. En chauffant, la laine commence à se teindre et peut devenir plus foncée que la soie. Des sections transversales de la fibre montrent qu'elle est teinte uniformément, contrairement à ce qui se passe avec le coton, dont la teinture est superficielle généralement. Ainsi la soie et la laine se teignent plus facilement que les fibres végétales, et il semble que la teinture plus lente de la laine n'est pas due à sa nature même, mais à la résistance à la pénétration que présente sa surface en écailles. Lobner affirme avoir vu ces écailles blanches sur de la laine bleue et en conclut qu'elles n'ont pas d'affinité pour les colorants. Mais il a pu être trompé par les effets de réflexion produits par le poli des écailles. L'auteur a constaté avec la laine teinte en indigo que les écailles étaient colorées, bien qu'à un moindre degré que le cylindre qui constitue la partie principale de la fibre. La partie centrale était bleu pâle, tandis que la partie extérieure était d'un bleu noirâtre, tandis que les écailles, bien que nettement plus claires que la partie centrale, étaient pourtant aussi bleu pâle.

Des fils de laine écrasés furent plongés 2 minutes, à la température ordinaire, dans un bain neutre de vert malachite et lavés. Les parties écrasées étaient teintes en vert vif, tandis que les parties non touchées restèrent incolores. Ce traitement mécanique avait diminué la résistance à la pénétration.

R.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT au peroxyde de sodium (*Farber Zeitung*, 1904, p. 301).

Le peroxyde de sodium est employé pour le blanchiment de la laine, de la mi-laine, de la mi-soie, de la soie, du feutre, de la paille, de la corne, des os, de l'ivoire, etc. Le blanchiment au peroxyde de sodium revient plus cher pour le coton que le blanchiment au chlorure de chaux, et on n'y a recours que lorsqu'on tient à ce que la fibre ne soit pas attaquée.

Tous les tissus à blanchir doivent être bien nettoyés dans des bains de savon ou d'autres corps appropriés. L'eau employée pour le blanchiment doit être propre et aussi froide que possible, car l'eau chaude détermine en pure perte un dégagement d'oxygène, avant la mise en œuvre de la marchandise. Pendant le blanchiment, il faut se rendre compte, au moyen du papier de tournesol, de l'alcalinité du bain.

Pour la laine et la mi-laine, on emploie la quantité d'eau nécessaire pour couvrir complètement 100 k. de marchandise, soit environ 1 500 lit., dont il faut défalquer l'eau déjà contenue dans la marchandise. On ajoute au bain 9,9 k. d'acide sulfurique à 66° B. et ensuite doucement, en remuant bien, 7,5 k. de peroxyde de sodium. On essaie le bain bien mélangé au papier de tournesol : s'il est neutre, on peut commencer l'opération. Pour la mi-laine, on ajoute un peu d'ammoniaque, jusqu'à ce que le papier de tournesol rouge devienne légèrement bleu.

Quand la marchandise a été introduite, on ouvre la vapeur, et l'on monte graduellement en 1 heure à 50°; puis on ferme la vapeur pendant 1 heure, et l'on monte ensuite à 80°, en laissant la marchandise encore 3 heures dans le bain. On l'exprime entre des rouleaux, de manière que le liquide exprimé retombe dans la cuve; puis on la plonge dans un bain renfermant 450 c. c. d'acide sulfurique pour 750 lit. d'eau, et enfin on la lave à fond.

La marchandise pour nuances claires peut être teinte dans cet état : celle qui doit rester blanche est azurée avec un peu d'indigo, de bleu ou de violet d'aniline.

R.

TEINTURE

TISSUS DE SOIE (Teinture sur réserve grasse des), par M. **J. HAAS** (*Œster. Wollen u. Leinen Ind.*, 1904, p. 1135).

Cet article, à dessins blancs réservés sur fond teint, est presque resté une spécialité des fabriques de Lyon et de Zurich.

La réserve grasse se prépare en chauffant 1 heure le mélange suivant :

3 k. colophane.
250 gr. cire.
200 — blanc de baleine.
200 — paraffine.
200 — talc.

Quand la masse est devenue homogène, on la laisse un peu refroidir et on y ajoute 1 lit. 1/2 de térébenthine. On obtient ainsi une masse jaunâtre, fluide, qu'à Lyon on appelle par abréviation *mastic* : avec plus ou moins de térébenthine, elle devient plus ou moins fluide. L'impression de la réserve se fait à la main ou au rouleau. Dans le premier cas, suivant le dessin et le tissu, on rapplique deux ou trois fois le coup de planche. Quand la pièce est imprimée sur la longueur totale de la table d'impression, on la saupoudre de terre de Sommières, la place avec soin sur une flanelle blanche sans fin recouverte de terre de Sommières et la met dans un étendage à lattes. Il faut éviter que les plis des pièces ne se touchent, sous peine de rapplicage.

Dans le cas de l'impression au rouleau, les pièces, en quittant la machine, vont directement sur un rouleau, recouvert d'une flanelle, qui tourne dans un châssis rempli de terre de Sommières. Deux hommes sont de plus commis à saupoudrer le bon côté de la pièce. Pendant l'impression, le mastic doit être chauffé de manière à conserver sa fluidité.

Après 2 ou 3 jours, les pièces sont sèches : on les passe alors dans de l'eau légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique, pour favoriser le départ ou la dissolution de la terre de Sommières, fortement carbonatée, qui reste adhérente au tissu.

Les pièces sont alors prêtes pour la teinture, qui se fait *toujours à froid*, en bain légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique. Les nuances le plus usitées sont le bleu-marine (60 %), le noir (20 %), le vert-myrte, le rouge, etc. (20 %). Il n'existe pas de bleu donnant directement les nuances, dont le secret est sévèrement gardé, à Lyon ou à Zurich : il se fait simplement avec un mélange de fuchsine diamant et de vert-malachite. Les rouges, d'après la nuance, se pratiquent avec des mélanges de safranine, de rhodamine 6G, de grenadine, d'auramine et de phosphine. Les myrtes et les verts mousse sont obtenus avec le vert-malachite, la phosphine, l'auramine et, si c'est nécessaire, un peu de safranine ou de fuchsine diamant.

Après teinture, les pièces sont lavées à froid, essorées, séchées dans un étendage, dont la température ne doit pas dépasser 30°. Elles passent ensuite 20 à 30 minutes dans la cuve à benzine et sont exprimées de manière à recueillir la benzine, qui, salie et colorée, doit être distillée.

La teinture en noir se fait ainsi : les pièces imprimées au mastic et séchées sont passées dans un bain de mordant de fer à 5° B., 1 à 2 heures, bien lavées et teintes 1 à 2 heures à froid dans un bain de campêche, renfermant un peu de bois jaune. Pour obtenir de très beaux noirs, on répète le mordançage en fer une seconde fois, avant de teindre en campêche.

En teignant la marchandise en rose, en bleu clair, en lila, en rouge, etc..., avant d'imprimer la réserve grasse, au lieu de dessins blancs, on obtient des dessins en couleur.

Les blancs, obtenus par enlevage avec les méthodes ordinaires, s'altèrent en quelques semaines au magasin. Il sera intéressant de savoir s'il en sera de même des blancs sur soie, produits au moyen de l'hydraldite, qui est préconisée dans ce but par la maison Casselu. La teinture se fait en couleurs diamine ou en colorants acides : les premières donnent des nuances solides à l'eau, au lavage, à l'apprêt, et sont particulièrement recommandables.

B.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Production d'éther sulfonique d'oxybenzaldéhydes et d'acides oxybenzoïques [*Badische*] (B. F. 338908, 4 juill. 1903-21 sept. 1904).

On fait réagir, à chaud, les sulfochlorures du benzène sur les crésolates sodiques, et on oxyde ensuite par l'acide sulfonique et le peroxyde de manganèse.

Production d'acide ω-cyanométhylanthranilique [*Badische*] (B. F. 338902, 1er juill. 1903-21 sept. 1904).

On traite par l'acide cyanhydrique ou ses sels, le produit insoluble dans les alcools étendus et froids, formés par condensation de l'acide anthranilique avec la formaldéhyde. On peut aussi traiter par les cyanures, le ω sulfométhylanthranilique formé par l'action des bisulfites sur le produit de condensation formaldéhydique.

Procédé pour obtenir les halohydrines de la série aromatique et des amino-alcools qui en dérivent [*Etablissement Poulenc frères et Ernest Fourneau*] (B. F. 338889, 23 juin 1903-25 août 1904).

Production de fluorans halogenés [*Badische*] (B. F. 342518, 21 avr.-9 sept. 1904).

Le *m*.-chlorophénol condensé avec l'anhydride phtalique fournit le bichlorofluorane ou chlorure de fluoresséine.

Les **2**-chlor.-**4**-oxy.-**1**-méthylbenzène s'obtient en diazotant le sulfate d'*o*.-chloro-*p*.-toluidine et décomposant le diazo à l'ébullition ; il fond à 55° C.; condensé avec l'anhydride phtalique et du chlorure de zinc à 185 à 190° C., il forme le bichlorodiméthylfluorane.

Procédé pour produire de l'acide formique concentré à l'aide de formiates [*Hamel*] (B. F. 341764, 30 mars-19 août 1904).

On dissout la formiate dans un liquide : acide acétique formique, qui, lors de la distillation en présence d'acide sulfurique, ne dilue pas l'acide formique.

Fabrication des formiates [*R. Koepp et Cie*] (B. F. 342168, 6 avr.-1er sept. 1904).

Au lieu d'employer l'alcali sec pour la synthèse des formiates à partir de l'oxyde de carbone, il faut le prendre en solution et agir en vase clos. Dans un vase clos, chauffé à 200° C., l'on fait couler sur du coke, une lessive de soude à 40° B., et on y insuffle par la partie inférieure, de l'oxyde de carbone chauffé. La réaction se produit rapidement avec un rendement théorique.

Obtention de corps industriels nouveaux (alcools et leurs dérivés) et procédé général de préparations d'alcools primaires [*L. Bouveault et G. Blanc*] (B. F. 338895, 27 juin 1903-29 août 1904).

La nouveauté consiste dans la réduction, par le sodium dans l'acool absolu, des éthers sels. La réaction est générale pour les éthers sels des acides aliphatique et hydroaromatique. Pour les acides aromatiques, seuls semblent réagir, les acides dans le carboxyle n'est pas fixé au noyau.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la préparation de laques** [*Bayer*] (B. F. 341867, 2 avr.-22 août 1904).

Le colorant azoïque α-naphtylamine **3.8** disulfo × β-naphtol est transformé en laque par addition d'hydrate d'alumine et de chlorure de baryum.

Préparation d'acide acétyldiaminophénol carbonique et de colorants azoïques qui en dérivent [*Cassella*] (B. F. 338844, 5 juin 1903-4 août 1904).

Le nouvel acide :

s'obtient en acétylant l'acide aminosalicylique, nitrant et réduisant l'acide acétylé.

L'acide diazoté et copulé avec le β-naphtol donne un rouge Bordeaux devenant violet par un chromatage ; avec l'acide II, la nuance violette obtenue passe au bleu foncé par le bichromate.

Ces colorants se différencient de ceux de l'*o*.-aminosalicylique pur **1.2.6.** par une nuance plus bleue, un meilleur unisson et leur solidité à la lumière.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédés pour la fabrication de laques à l'aide de colorants soufrés** [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 341246, 14 mars 1903-2 août 1904).

On dissout dans l'eau, 20 p. colorant : noir au soufré T extra en présence de sulfure de sodium. On y ajoute une solution de 25 p. chlorure de sodium et fait passer un courant d'air jusqu'à oxydation. La laque obtenue est filtrée, lavée, pressée séchée et pulvérisée.

Procédé de fabrication de colorants soufrés jaunes [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 341798, 31 mars-19 août 1904).

On chauffe à 220-230° C. 50 p. de soufre, 6 p. **1** *m*.-toluylènediamine et 8 p. **2**. diformly-*p*.-phénylènediamine. Quand le dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé, on pulvérise le produit. Sa solution dans le sulfure teint le coton en jaune intense.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants gris de la série de l'anthracène** [*Badische*] (B. F. 341126, 12 janv.-30 juil. 1904).

Les **1.5**, **1.8**, **1.3**, **2.6** et **2.7** diaminoanthraquinones fondues avec de la potasse caustique donnent des colorants genre indanthrène et flavanthrène. Les nuances vont du gris bleu au gris rouge ; ils se teignent et s'impriment comme les précédents.

Nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 342195, 11 avr.-1er sept. 1904).

La trioxyanthraquinone :

encore inconnue, s'obtient en traitant l'alizarine (80 k.) par 1000 k. SO^3H^2 à 80 % SO^3 et 12 k. acide borique ; après 18-36 h. à 30-35° C., la nouvelle trioxyanthraquinone est formée ; elle teint le coton mordancé.

Production de colorants de la série de l'anthracène *Badische* add. 3092 du 2 mars-30 août 1904 au B. F. 338529).

La polyoxyanthraquinone monosulfonique du brevet principal réagit avec l'ammoniaque pour donner une nouvelle aminodioxyanthraquinonesulfo, teignant en rouge bleu la laine mordancée à l'alumine et en violet brun la laine chromée.

DIVERS. — **Procédé de fabrication de nouvelles cyanines** [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 342656, 26 avr.-14 sept. 1904).

Les cyanines donnent aux émulsions photographiques une sensibilité optique plus grande à l'orangé et au jaune. En faisant réagir les dérivés alcoyl-haloïdes des β-naphtoquinaldines sur les dérivés alcoyl-haloïdes de quinoléine, on a un mélange d'α ou de β-naphto-quinoléine-alcoyl-haloïdes ou de benzoquinaldine-alcoyl-haloïdes.

Production de sels solubles de colorants basiques [*Badische*] (B. F. 338857, 14 juin 1903-29 août 1904).

On traite la base du colorant par un acide gras supérieur insoluble et un alcali.

Ex. : On chauffe au bain-marie 100 p. acide oléique avec 30 p. violet benzylé (base). La couleur insoluble est additionnée de soude caustique à 40° B. ; puis on agite quelque temps le colorant sel formé et soluble dans l'eau.

Encre communicative [*Morand*] (B. F. 341141, 10 févr.-juill. 1904).

Pour éviter de mouiller les feuilles des copies de lettre, il suffisait de mélanger à une bonne encre ordinaire 2 parties de glycérine. Une simple pression à la presse avec des feuilles minces suffit pour obtenir une copie.

On peut toujours essayer.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

IMPRESSION. — **Procédé perfectionné pour l'impression de l'indigo à l'aide d'hydrosulfites** [*Cie Par.*] (B. F. 338834, 30 mai 1903-4 août 1904).

L'hydrosulfite stable en présence d'alcali concentré permet une fixation de l'indigo. Le procédé serait plus avantageux que celui au glucose (Schlieper et Baum).

Couleur d'impression bleu d'indigo vapeur.

A
- 0 k. 120 de combinaison d'aldéhyde formique et d'hydrosulfite de sodium sont dissous dans
- 0 — 50 d'eau à 40-50° C. ; refroidir et introduire lentement en remuant dans
- 0 — 500 d'épaississant alcalin.

B
- 0 — 150 de pâte d'indigo (20 %) sont empâtés avec
- 0 — 180 d'épaississant alcalin, refroidis ; puis B est introduit dans A en remuant.

1 k.

Épaississant alcalin.

- 0 k. 120 de gomme industrielle sont dissous dans
- 0 — 430 d'eau chaude. Après refroidissement, on ajoute lentement en refroidissant
- 0 — 450 de soude caustique solide.

1 k.

Le coton blanchi (non préparé) ou teint en rouge turc est imprimé avec la couleur d'impression bleu d'indigo vapeur, bien séché et ensuite vaporisé pendant 2 ou 3 minutes dans le vaporisateur Mather-Platt à 99-100° C. On lave bien : le blanc d'indigo s'oxyde alors en bleu d'indigo ; on acidifie et on savonne.

Add. 2700 du 22 juin 1903-5 oct. 1904.

On obtient des rongeages en blanc ou en couleurs sur indigo avec les combinaisons stables d'hydrosulfites.

APPRÊTS. — **Perfectionnement dans la fabrication des étoffes de laine en général** *[Reyner et Michel]* (B. F. 341943, 1er mai-23 août 1903).

Pour éviter la perte de tissu au foulage, perte provenant de brins brisés et pulvérisés, les auteurs plongent le tissu dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

Le tissu, sortant du métier à tisser, est plongé dans la solution précitée placée dans une machine dégraisseuse-fouleuse *ad hoc*. Ce tissu passe rapidement entre des cylindres exprimeurs, qui font pénétrer fortement le liquide dégraisseur à l'intérieur du tissu, tout en le foulant.

La durée de l'opération est limitée au degré de foulage à obtenir; elle donne de bons résultats pratiquement suffisants en une demi-heure.

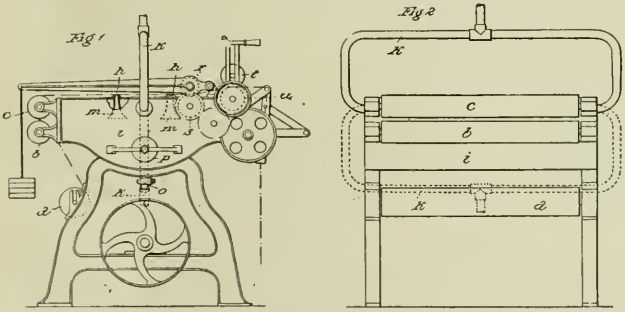
Un apprêt spécial de ce tissu ainsi fabriqué contribue enfin à lui donner tous les aspects et les qualités d'un tissu fabriqué par les procédés ordinaires.

Application de l'électrolyse aux machines exprimeuses-dégraisseuses de tous genres et systèmes permettant l'emploi du courant électrique comme moyen de pénétration de réduction et de l'action des acides gras dans le traitement des tissus *Baudot* (B. F. 342108, 1er avr.-31 août 1904).

L'auteur ajoute à la machine décrite dans le B. F. 331956 une cuve électrolytique comme moyen de pénétration, réduction, etc. (Voir le titre).

Dispositif pour sécher les tissus par aspiration d'air *[Klug]* (B. F. 340966, 4 mai-26 juill. 1904).

Le tissu *y* se déroule du cylindre *a* et passe entre les rouleaux-guides *bc* et au-dessus de la boîte *i*, qui sert à la fois de chambre d'aspiration et de chambre



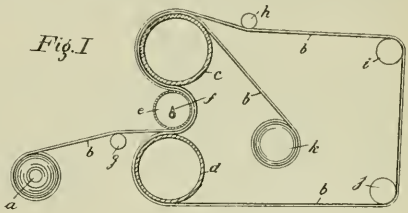
Machine à sécher les tissus par aspiration d'air.
Fig. 1, vue latérale; fig. 2, vue de face.

collectrice pour le liquide, passe encore dans un système de calendrage *r*, *s*, *t*, *u*, qui a pour but d'aider au séchage du tissu et qui peut être disposé soit à l'entrée soit à la sortie de ce dernier. A la boîte aboutit la conduite d'aspiration *k*, qui peut être disposée soit comme il est indiqué sur le dessin en traits pleins, soit comme il est indiqué en traits ponctués.

La paroi supérieure de la boîte comporte des orifices *h*, *h* agissant comme des buses, au-dessus desquels passe le tissu, qui vient s'appliquer sur les orifices. Les ajutages *m* pour l'air, peuvent être situés au-dessous de l'embouchure du tuyau d'aspiration, pour empêcher que des petites particules d'eau soient entraînées par l'air; *o* désigne l'orifice de sortie et *p* un tampon amovible qui permet de retirer la boue ou les petits poils qui peuvent s'accumuler.

Procédé de calandrage des étoffes *[Bœtger]* (B. F. 341296, 6 juin-3 août 1904).

a désigne un rouleau sur lequel est enroulée une certaine longueur de satin *b*, de préférence en une seule épaisseur, c'est-à-dire non doublé; *c* et *d* désignent des rouleaux de papier et *e* un rouleau métallique, en fer ou autre métal approprié; ce rouleau



Disposition du tissu dans une machine à calandrer.

peut être chauffé au moyen d'un ou de plusieurs jets de gaz *f* ou autre agent de chauffage, par exemple de la vapeur.

Les rouleaux peuvent être de la construction ordinaire ou autre, et ils peuvent être actionnés de la manière voulue, tous les rouleaux tournant de préférence à la même vitesse périphérique.

Dans le procédé représenté figure 1, le tissu *b* enroulé sur le rouleau *a* passe sur un rouleau de guidage approprié *g*; dans ce cas, l'endroit du satin se trouve en bas; le tissu passe ensuite autour du rouleau *e* et autour du rouleau *c*, sous le rouleau du guidage *h*, autour des rouleaux de guidage *i* et *j* et autour des rouleaux *d* et *e* sur le dessus de la première épaisseur de tissu, l'envers du tissu reposant contre l'endroit de la première épaisseur. Le tissu passe alors autour du rouleau *c* sous la première épaisseur de tissu, l'envers étant placé contre l'endroit, comme précédemment, et il est ensuite enroulé sur le cylindre récepteur *k*.

Étuve à sécher les fils pourvue de chambres de séchage alternant avec des chambres

de chauffe et de supports pour la pose des baguettes portant les fils (*Friedrich Haas*) (B. F. 341298, 15 mars-3 août 1904).

L'appareil comprend des chambres de séchage A, B, C, D, établies pour recevoir la matière à sécher

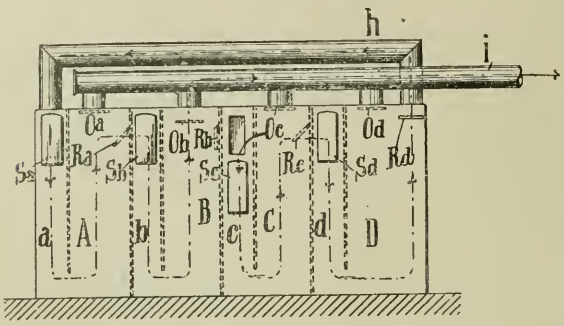


Schéma de l'appareil à sécher les fils.

et munies de support (*c*) disposés par paires en face les uns des autres, aux parois latérales de l'appareil pour chaque rangée de baguettes garnies de fils en écheveaux. Ces supports sont écartés l'un de l'autre et pourvus d'encoches pour poser les baguettes, de telle sorte que les écheveaux pendent librement en une masse serrée, mais compacte et sans intervalles libres.

A côté de chaque chambre de séchage est établie une chambre de chauffe (*abcd*), dans laquelle l'air passant sur des corps calorifiques est chauffé avant d'entrer dans la chambre de séchage. Les chambres de chauffe (*b*) (*c*) (*d*) sont établies chacune entre deux chambres de séchage, lesquelles sont reliées à la chambre qui les précède et à celle qui les suit par une ouverture (une à l'extrémité inférieure et l'autre à l'extrémité supérieure), de façon que l'air sécheur passant par l'appareil traverse alternativement une chambre de chauffe et une chambre de séchage respectivement de haut en bas et en sens contraire. La dernière chambre D communique par son ouverture R et un tuyau (*h*) avec la première chambre de chauffe (*a*).

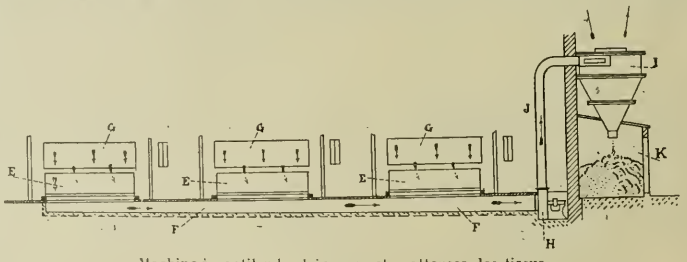
Chaque chambre de chauffe a une ouverture communiquant avec l'air extérieur, que l'on peut fermer à l'aide d'un registre S. Les chambres de chauffe communiquent, en outre, par des ouvertures (pouvant être fermées à l'aide de soupapes O), avec un tuyau d'évacuation (*i*) conduisant à un aspirateur.

L'appareil fonctionne d'une façon continue d'après le principe du contre-courant, c'est-à-dire que les chambres sont vidées chacune dans l'ordre successif et remplies à nouveau; l'air sécheur est dirigé à travers toutes les chambres successivement, de telle sorte qu'il arrive de l'extérieur d'abord dans la chambre contenant les fils, qui sont déjà le plus avancés dans l'opération du séchage; ensuite, et dans l'ordre successif, dans les chambres contenant les fils graduellement plus humides, et enfin dans la chambre nouvellement remplie de fils complètement humides, pour en être aspiré par le ventilateur à l'aide d'un tuyau (*i*). (Sur le dessin, la chambre B est supposée être celle qui vient d'être remplie). Pour obtenir la circulation d'air qu'il faut, il faut ouvrir le registre Sc (en l'abaissant), et en même temps ouvrir et fermer respectivement les soupapes O*b* et R*b*. La circulation de l'air est indiquée par une ligne pointillée avec des flèches. Si l'on remplit à nouveau la chambre suivante C, on ouvre le registre S*d* et la soupape O*c*; on ferme la soupape R*c*, en et même temps on referme le registre S*c* et la soupape O*b*, et l'on rouvre la soupape R*b*.

Ventilation des laineuses et grattenses des tissus avec récupération des duvets et poussières (*Wilson Clymo*) (B. F. 341440, 22 mars-8 août 1904).

La figure montre une vue schématique en élévation d'une série de trois laineuses G, G, G, sous lesquelles se trouvent les boîtes d'aspiration E, E, E, déjà décrites, communiquant directement par leur partie inférieure avec le caniveau F aboutissant au ventilateur centrifuge H, lequel, à son tour, communique avec le séparateur I du type dit cyclone, par le tuyau de refoulement J. Sous le cyclone I se trouve une chambre de récupération des poussières K.

A la mise en marche du ventilateur H, il se produit une dépression dans la conduite F, et, comme les appels d'air ne se trouvent qu'aux orifices *e*, *e*, *e* des



Machine à ventiler les laineuses et grattenses des tissus.

boîtes E, E, E, placées directement sous les brosses rotatives *d*, *d*, il se produit à cet endroit un tirage violent, aspirant dès qu'ils se dégagent la poussière et les duvets provenant de la rotation des brosses *d*, *d* débourrant les travailleurs *b*, *b*, *b*. Les poussières et les duvets étant aspirés à l'endroit même où ils se dégagent passent par la conduite F au ventilateur H qui les refoule, par le tuyau J dans le séparateur I, d'où ils s'échappent par le bas pour se déposer dans la chambre de récupération K, tandis que l'air pur s'échappe librement par la partie supérieure du cyclone.

BLANCHIMENT. — **Appareil spécial pour le blanchiment en continu dans lequel le lessivage, le vaporisage et le lavage se font méthodiquement** [*M. Montadas y Rovira*], (add. 3056 du 23 mars-12 août au B. F. 327931).

(Voir *B. G. M. C.*, 1904.)

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé pour augmenter la résistance au porter de lainages teints à l'indigo** [*Meister, Lucius et Brüning*], (B. F. 338907, 4 juil. 1903-21 sept. 1904).

Pour rendre plus solide au frottement les draps teints à l'indigo et éviter l'aspect blanchâtre aux endroits râpés, on mordance la laine avec des sels métalliques. Par exemple, on fait bouillir la laine pendant une heure ou deux, avec 1 3 % bichromate de potassium et 2 6 % de tartre émétique; on rince et teint en bleu comme d'habitude.

Production de nuances bleues et noir bleu résistant au foulon et à la lumière [*Badische*], (B. F. 342026, 8 avril-25 août 1904).

Ce brevet utilise le fait bien connu qu'un mélange de deux ou plusieurs couleurs, qui par elles-mêmes ne présentent qu'une résistance médiocre, donne souvent une nuance composée plus solide. Le brevet cite le mélange de noir palatin au chrome F et de violet alcalin LBN, ou d'autres violets connus : violet acide 4BL, 7B, acide extra 4B (*By.*), formyle SLB (*C.*).

Procédé pour la production de noir bleu sur de la soie chargée [*Knup*] (B. F. 341482, 19 mars-9 août 1904).

La soie chargée par des passages successifs en chlorure d'étain, phosphate de soude et silicate de soude, est ensuite traitée par le pyrolignite de fer. Le noir bleu qui en résulterait serait uniforme et son prix de revient inférieur à celui du noir au campêche ordinairement employé.

Procédé de teinture des tissus (*Fauchamps-Philippe*] (B. F. 341341, 15 mars-5 avril 1904).

On presse le tissu à teindre entre deux plaques perforées et on soumet le tout à la teinture soit par immersion, soit par aspersion. Aux endroits où le tissu est pressé le bain ne le pénètre pas et il se forme des réserves.

Procédé de teinture en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton [*Société de la teinturerie Clément-Marot* (add. 2956 du 28 févr.-25 juill. 1904 au B. F. 337027).

Revendication. Teintures partielles successives de la bobine recouverte de fil, suivant des génératrices ou autrement, de façon à varier considérablement la multiplicité des couleurs ou leurs effets et à déterminer un chinage sur le fil.

Tube perfectionné destiné à être utilisé dans la teinture, le blanchiment et autres opérations analogues [*Brandwood*] B. F. 342109, 1er avr.-31 août 1904).

Ce tube sert à renvider les fils destinés à être teints ou blanchis en remplacement des tubes ordinaires en papier ou métal percé de trous. Il est tissé en une substance quelconque ; pour renvider le fil, on le place sur une bobine convenable, que l'on enlève ensuite pour procéder à la teinture.

ÉCHOS ET NOUVELLES

LES TRUSTS DES FABRIQUES ALLEMANDES DE MATIÈRES COLORANTES

Un événement de haute importance, concernant l'industrie des matières colorantes artificielles, se passe actuellement en Allemagne. C'est l'union qui se conclut entre les cinq principales fabriques, divisées en deux groupes : d'une part, les Farbwerke de Hœchst (Meister, Lucius et Brüning) et Léopold Cassella et Cie, de Francfort ; d'autre part, la Badische anilin und Soda Fabrik, de Ludwigshafen et les Farbenfabriken d'Elberfeld (F. Bayer), auxquelles, d'après nos derniers renseignements, vient se joindre l'Actien Gesellschaft für Anilinifabrikation de Berlin. Il y a là certainement un premier pas de fait vers un trust général des fabricants de matières colorantes d'Allemagne.

Parmi les raisons qui ont déterminé la première association, on met en avant le fait que Hœchst produit des matières premières nécessaires à la fabrication de la maison Cassella, qui se trouverait dans l'obligation d'établir de nouvelles installations pour la fabrication des acides et d'autres produits intermédiaires. Les deux maisons se seraient, en outre, rencontrées en concurrence de plus en plus marquée pour certains produits qu'elles fabriquent l'une et l'autre. Cette considération avait déjà amené une entente entre les fabriques de Hœchst et de Ludwigshafen sur la question spéciale de l'indigo artificiel, et la convention intervenue leur avait permis de relever les prix avilis. Ce sont évidemment des raisons du même ordre qui ont entraîné la formation de la seconde association.

Le capital actions des cinq maisons susdites peut être évalué à 375 millions de marks, auxquels il faut joindre environ 42 millions pour le capital obligations et 43 millions pour les réserves. Le dividende moyen des quatre affaires par action (L. Cassella est une affaire particulière) fut de 20,85 % en 1901 et de 22,03 % en 1902, tandis que pour ces deux mêmes années le dividende moyen de l'industrie chimique prise en gros ne fut que de 10,93 et 10,89 %, c'est-à-dire inférieur de 9,92 et de 11,14 % à ceux de l'industrie des matières colorantes. Pour 1903, le dividende moyen des quatre affaires susdites fut de 22,62 %. Nous ne connaissons pas le chiffre correspondant pour l'industrie chimique, en général; mais il doit différer de ceux de 1901 et 1902.

Dans l'espace de dix ans (1888-1898), le dividende moyen de toutes les usines chimiques par action fut de 13 %, tandis que celui des affaires de matières colorantes montait à 21,4 %. Et ces résultats furent obtenus malgré une forte baisse de prix due à la concurrence des diverses fabriques, ou à des phénomènes comme la lutte entre l'indigo artificiel et l'indigo naturel.

Pour ce qui concerne l'indigo, les statistiques officielles donnent pour 1892 le prix 1 075 marks pour le quintal d'indigo naturel importé et de 1 125 marks pour le quintal d'indigo artificiel exporté.

L'importation s'élevait encore à 17 435 quintaux, l'exportation n'étant que de 6 196 quintaux. La lutte entre les deux produits amena une baisse de prix rapide : en 1899, le prix de l'indigo naturel était descendu à 750 marks, celui de l'indigo artificiel à 575 marks; l'exportation montait à 13 643 quintaux et l'importation était réduite à 11 678 quintaux. En 1903, l'importation descendait à 2 906 quintaux et l'exportation s'élevait à 13 329 quintaux, le prix étant de 618 marks pour l'indigo importé et de 286 marks seulement pour l'indigo exporté. Les prix ont donc baissé de 1892 à 1903 de près de 75 °/₀.

Les couleurs d'aniline présentent des différences analogues, quoique moins fortes. L'exportation monte de 107 251 quintaux en 1892 à 293 362 quintaux en 1903, représentant une valeur de 52 millions 1/2 à 88 millions de marks. La valeur du quintal a baissé dans cet intervalle de temps de 490 à 300 marks. En outre, en 1903, l'exportation en aniline, sels d'aniline et autres produits du goudron fut de 19 millions 1/2 au lieu de 12 millions en 1892.

L'exportation des quatres affaires précitées a représenté pour 1903 une somme de 144 millions de marks, c'est-à-dire environ 37 °/₀ de l'exportation totale de l'Allemagne en drogues et produits chimiques.

CORRESPONDANCE

Milan, le 9 novembre 1904.

Monsieur Léon Lefèvre,
Directeur général de la *Revue des Matières Colorantes*, Paris.

Nous avons eu connaissance en retard de l'article de M. Muntadas qui nous regarde et qui a paru dans le numéro d'octobre de la *Revue générale des Matières Colorantes*. Vous nous obligeriez en publiant la déclaration suivante :

M. Muntadas doit certainement avoir mal interprété toute la partie de notre article qui traite du mouvement de la lessive, car il parle d'une « répétition intéressante du cas de Mathésius »; nous ne comprenons pas quelle relation il peut avoir avec le nôtre. Nous avons dit que, avant de construire notre *première* machine, nous pensions qu'il fût nécessaire de décharger continuellement la lessive épuisée (comme le croit toujours M. Muntadas), mais que, dans la *seconde* machine, nous avons atteint la consommation minime de soude et le maximum de l'efficacité sans verser de la machine la plus petite goutte de lessive. Il n'y a donc pas la moindre contradiction, mais bien un changement réel de procédé entre la *première* et la *seconde* machine, comme nous l'avons indiqué d'une façon assez claire dans l'article que M. Muntadas a voulu réfuter.

M. Muntadas, si nous ne nous trompons pas, confond le *changement* avec la *circulation* de la lessive. Nous avons supprimé le premier, mais nous avons maintenu la seconde, à laquelle nous tenons beaucoup, car son efficacité dans la pratique est résultée encore plus grande que nous n'avions prévu.

Quant à la capacité et à la production de la machine, M. Muntadas confond encore les données de la *première* machine (petite) et celles de la *seconde* machine (normale), et, par conséquent, il expose des chiffres qu'il aurait mieux fait de laisser de côté, car ils n'ont rien à voir avec les données réelles.

Si donc M. Muntadas veut bien avoir l'obligeance de lire à nouveau ce que nous avons écrit précédemment, il pourra se convaincre que les « contradictions si nombreuses et si considérables » qu'il a crû y trouver s'expliquent par la fausse interprétation qu'il en a faite.

Nous pensons avoir répondu aux critiques essentielles de M. Muntadas, et nous glissons sur le reste pour ne pas continuer une discussion que nous voulons arrêter. Nous avons une première fois répondu à un article de M. Muntadas pour rectifier des appréciations inexactes faites par lui à notre appareil ; nous répondons une seconde fois pour la même raison et dans le même but, mais nous nous arrêtons là, car une polémique n'aurait d'intérêt pour personne. Que M. Muntadas veuille bien considérer que les données exposées par nous sont le fruit d'une pratique assez longue et non de simples prévisions. Lorsqu'il aura construit et fait fonctionner son appareil, s'il veut en faire autant, ses données pourront avoir de l'intérêt pour tous, et nous nous garderons bien de les discuter et encore moins d'en douter. Mais, en attendant, qu'il nous permette de nous arrêter là, car il serait tout à fait inutile (et en tous les cas nous n'en avons aucunement l'intention) de continuer une discussion sur des données hypothétiques qui seront jugées par l'expérience mieux que par n'importe quelle critique.

Veuillez, etc.

C. Rigamonti, G. Tagliani.

Nous partageons l'avis de MM. Rigamonti et Tagliani ; les discussions théoriques sur l'appareil Muntadas ont été suffisantes pour éclairer la question. Nous attendons maintenant les résultats de la pratique.

L. L.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1904

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Acylation. Sur la méthode en présence de pyridine, par M. *P. Freundler*, 370.

Albumines (Sur les), par M. *Arturo Pelliza*, 5.

Aldéhydes (Nouveaux réactifs des), par M. *Maurice Prud'homme*, 247. — Rapport sur le travail précédent, par M. *E. Noelting*, 248. — Produit de combinaison de l'aldéhyde *o.*-) avec le phénol, en présence d'acide chlorhydrique, par MM. *A. Guyot* et *A. Haller*, 180.

Alizarine (Sur un nouveau procédé de teinture en) et l'obtention d'un bleu foncé « extra-solide », par M. *L. L.*, 98.

Amidon soluble et dextrine, 347.

Aminonaphtolsulfoniques (Dérivés diazoaminés des acides), par M. *L. Paul*, 181.

Aminophénol. Éthers dinitrophényliques du **3**.-chlor.-**4**- et du **4**-, par MM. *F. Reverdin* et *A. Dresel*, 372.

Aniline (Nouveau chlorhydrate d'), par M. *F. Sélivano*, 180. — (Action de l'acide carbonique sur les solutions d') en présence de nitrites, par M. *L. Meunier*, 109.

Anthracène (Sur quelques nouveaux colorants d'), par M. *P. Friedlaender* et *G. Schick*, 47. — (Sur quelques nouveaux colorants d'), par MM. *P. Friedlaender* et *G. Schick*, 246. — Synthèses dans la série anthracinique, par MM. *A. Haller* et *A. Guyot*.

Anthrahydroquinone 1.2 (Transformation de l'), en alizarine, par M. *K. Lagodzinski*, 108.

Anthraquinone (Acide α-monosulfoné), par MM. *C. Liebermann* et *B. Pleus*, 148.

Apprêts (Étude sur les) des tissus pour reliure, par M. *O. Piequet*, 328.

Azobenzène Triméthylammonium hydroxyde (L') comme colorant, par M. *D. Vorländer*, 19.

Azoïques (Colorants) et azométhiniques dérivés de la β-aminoanthraquinone, par M. *F. Kaufler*, 18. — (Action du sulfate de cuivre dans le traitement, après teinture, des colorants) directs pour coton, par M. *Ed. Justin-Mueller*, 279. — Colorants) solides, dérivés de l'α-aminoanthraquinone, par M. *Ch. Lauth*, 46. — (Recherches sur les colorants dérivés du **2.2** dinaphtol, par M. *Em Pozzi-Escot*, 234. (Note sur un bistre), 199.

Azoxybenzaldéhydes (Sur les *m.*- et *p.*-) et les colorants qui en dérivent, par MM. *A. Ruman* et *H. Weil*, 47. — Rapport, par M. *Henri Schmid*, 199.

Benzidine (Voy. *Hydrazobenzène*.)

Benzimidazols (Sur quelques) et colorants en permanent, par M. *O. Kym*, 371.

Benzène (Préparation du) et de ses homologues au moyen du naphte russe, par M. *N. Oglobin*, 316.

Benzophénone (Transformation de la) en triphénylcarbinol, par M. *R. Delange*, 47.

Bibliographie. — *Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern 1885-1900*, par M. Henri Silbermann, 38. — *Traité de la teinture et de l'impression des Matières colorantes artificielles*, par M. Depierre, 32. — *Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés*, par M. J. Depierre, 160. — *Le noir d'aniline et ses applications en teinture et en impression*, par MM. Noelting et A. Lehne, 256. — *De la législation française sur les brevets d'invention*, par MM. Thirion et J. Bonnel, 288. — *Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes*, par M. Jules Garçon, 320.

Blanchiment (Nouveau système de) continu et au large des tissus de coton, par M. *Muntadas y Rovira*, 161. — (Le) au large des tissus et le brevet Mathesius, par M. *Muntadas y Rovira*, 230. — au peroxyde de sodium, 378. — Nouveau système de) continu et au large, par M. *Muntadas y Rovira*, 289. — (Sur le fonctionnement de l'appareil de) au large « Rigamonti et Tagliani » et le nouveau système proposé par M. Muntadas y Rovira, par M. *J. Rigamonti*, 227. — continu et au large des tissus de coton, par M. *Muntadas y Rovira*, 323. — des tissus de coton, enlèvement des taches de corps gras, par M. *Albert Scheurer*, 49.

Blancs (Voy. *Pièces*).

Bleu de nitroso sur rouge de paranitraniline, par M. *Rackowski*, 351.

Bleu pur immédiat (Sur le), par MM. *R. Gnhem* et *F. Kaufler*, 345.

Borique (Dosage rapide de l'acide), par MM. *Milton* et *F. Schaak*, 310.

Bisulfites (Action des) sur les dérivés aromatiques aminés ou hydroxylés, par M. *H. Bucherer*, 212.

Cachoutannique (Acide), par M. *E. Ridenour*, 109.

Carbonisage (Sur le), 218.

Cellulose (Action de l'acide nitrique sur la), par M. *Edm. Knecht*, 147. — (Sur la constitution de la), par MM. *C.-F. Cross* et *E.-J. Bevan*, 224. — (Sur la constitution de la), par M. *A.-G. Green*, 130.

Cétones-α-éthyliniques (Condensation des imines avec les), par M. *Ch. Meyer*.

Chloranile (Nouvelle méthode de préparation du), par MM. *O. Witt* et *S. Tschemittler*, 108.

Chlore (Prix de revient du) électrolytique, par M. *Fraass*, 110.

Chlorure de chaux (Préparation des solutions de), par M. *L. Griffin*, 150.

Chromates (Voy. *Enlevages*).

Chrysazine (Dérivés de la) et de l'hystazarine, par M. *H. Schrobsdorff*, 19.

Classification des couleurs (Observations sur le système de), proposé par M. J. d'Udine, par M. *H. Luquche*, 1.

Cocons (L'étouffage des) par le froid artificiel, par M. *J. de Loverdo*, 206.

Colorants organiques (Voy. *Mordants*).

Colorations tégumentaires (Recherches sur les), par M. *A. H. Mandoul*, 205.

Colorants directs appliqués sur coton, par MM. *Edouard Kopp* et *Camille Favre*, 218 (Voy. aussi *Solidités*).

Colorants à mordants (Nouveaux rapports entre les) et les mordants, par MM. *R. Mœhlau* et *F. Steinmig*, 319.

Colorants pour laine (Nouvelles classes de) et nouveaux réactifs des aldéhydes, par M. *Maurice Prud'homme*, 129.

Colorants sulfurés (La production des articles bleus, rongés ou réservés avec les), par M. *J. Sausone*, 37. (Sur les) au soufre substantifs, par M. *F. Pollack*, 272. — (Constitution des) au soufre, par MM. *P. Friedlaender* et *F. Mauthner*, 347.

Corne (Voy. *Teinture*).

Coton (Affaiblissement du) par l'action du malt, par M. *Albert Scheurer*, 50. — (Affaiblissement du) par les acides sous l'influence de l'air chaud et du vapori-

sage, par M. *Albert Scheurer*, 308. Les chlorures métalliques au point de vue de leurs emplois pour charger le), par M. *Adolphe Beck*, 351.
Couleurs d'aniline. La classification, les propriétés et le mode d'action sur l'organisme animal des couleurs artificielles, les méthodes de recherches et les lois sanitaires russes et étrangères relatives à ces couleurs (Étude expérimentale), par M. *Klopine*, 375.
Cuirs (Solidité à la lumière des teints avec des mélanges de couleurs dérivées du goudron, par M. *Chas-Lamb*, 52. — (Teinture des de veau, chèvre et mouton, 182. — Rapport sur les travaux précédents, par M. *O. Michel*, 218.
Cyanine (Constitution des couleurs de), par MM. *A. Mickle* et *G. Book*, 316.
Diazobenzène (Limite de copulation du) et du phénol, par M. *Léo Vignon*, 204, 246.
Diphénylamine (Amino et aminohydroxy-), par MM. *Q. Gnehm* et *H. Bots*, 180. — (Amino et aminohydroxy-), par MM. *R. Gnehm* et *G. Weber*, 212. — Action du chlorure de diazobenzène sur la), par MM. *Léo Vignon* et *A. Simonet*, 245.
Diphénazone (Sur la **3.8**. diamino-), par MM. *Fr. Fichter* et *P. Dieterle*, 213.
Eau oxygénée et peroxyde de sodium, par M. *G. Wachtel*. — (Sur l'analyse de l') commerciale, par M. *P. Sisley*, 164.
Enlevages au chromate et à l'oxalate de potasse sur bleus cuvés, par M. *M. Prud'homme*, 97. — (Contribution à l'étude des) au chromate sur bleu cuvé, en présence des oxalates alcalins, par M. *A. Bulard*, 258. — sur couleurs au soufre, par M. *W. Elbers*, 152. (Voy. *Hydrosulfites*).
Épaississant (Nouvel) et succédané de l'albumine et de la viscose, 320.
Errata, 96, 224, 256.
Érythrine (Sur l'), par M. *Paul Juillard*, 369.
Éthylbenzylaniline (Sur l'), par MM. *G. Schultz*, *O. Rohde* et *E. Bosch*, 349.
Étouffage (Voy. *Cocons*).
Flavanthrène (Voy. *Indanthrène*).
Flavonols (Synthèse des), par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, par MM. *de Kostanecki* et *Lampe* 311.
Fibres textiles (Notes sur la nature des). Contribution à l'étude des phénomènes de teinture directe et du feutrage de la laine, par M. *Ed. Justin-Mueller*, 181. (Voy. *Goudron*.)
Fisétine (Synthèse de la), par MM. *de Kostanecki*, *Lampe* et *Tambor*, 312. — Rapport sur les travaux précédents, par M. *E. Nœlting*, 312.
Formique (Emploi de l'acide) dans la teinture des colorants acides, par MM. *A. Green* et *A. Steven*, 111.
Fuchsine (Sur la diazo-amino-) et la diazo-aminorosaniline, par MM. *L. Pelet* et *W. Redard*, 245.
Gallarubine (Sur la), par MM. *W. Feuerstein* et *K. Brass*, 371.
Gallique (Voy. *Tannin*).
Gaufrage (Voy. *Apprêts*).
Gallobromine (La), matière colorante dérivée de l'acide dibromogallique, par M. *P. Sitley*, 225.
Glycérine (Action de la) sur les amines. Séries de nouveaux colorants, par M. *L. Paul*, 349.
Goudron (Relations entre les couleurs du et les fibres textiles, par M. *Behrun*, 376.
Huile (Sur l' pour rouge turc et l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'huile d'olives, par M. *W. Herbig*, 83.
Hydrazobenzène (Transformation de l') en benzidine, par MM. *Hollemann* et *Poter van Loon*, 181.
Hydroquinone (Condensation de l') avec les aldéhydes, par MM. *C. Liebermann* et *G. Lindenbaum*, 212.
Hydrosulfites (Application de l') formaldéhyde comme enlevage sur le rouge de paranitraniline et d'autres couleurs, par M. *C. Kurz*, 196. — (Applications diverses en grand des) en solution et à l'état liquide, 195. — Histoire (Pour l') d'une idée, par M. *Pellizza*, 130. — de soude aldéhyde, par MM. *Baumann*, *Thesmar* et *Frossard*, 353. — (A propos des) stables, 66. (Voy. aussi *Hydrosulfureux*, *Indigo*.)
Hydrosulfureux (Note sur les dérivés de l'acide) et leurs applications en impression, 196. — (Sur l'acide), par M. *J. Meyer*, 18.
Impression (Application par) sur coton d'une nouvelle série de colorants directs fabriqués par la Société pour l'industrie chimique à Bâle, par MM. *Edouard Kopp* et *Camille Favre*, 217. — de la laine peignée, de 1861 à aujourd'hui, par M. *Henry Giesler*, 292.
Indanthrène et Flavanthrène, par MM. *R. Scholl* et *H. Berlinger*, 46.
Indazols (Formation d') au moyen des amines nitrées orthométhylées, par M. *E. Noelting*, 314.
Indigo (Progrès réalisés dans l'emploi de l') artificiel, par M. *W. Zanker*, 88. — (Fabrication de l', par M. *C. Rawson*, 108. — (Essai de préparation du tétra-oxy-), par M. *F. Hayduck*, 245. — monobromé en teinture et impression, par M. *Antonio Sansone*, 321.
Industries (Les) chimiques et pharmaceutiques, par M. *Albin Haller*, 10, 66.
Ivoire végétal (Voy. *Teinture*).
Laine (Utilisation des vieux bains de teinture de la) en noir, 277. — (Mordançage de la) au moyen d'un mélange de sulfate d'alumine et d'acide lactique, par M. le Dr *Frantz During*, 82. — Rapport sur le travail précédent, par M. *Alfred Abt*, 82. (Voy. aussi *Fibres textiles*. *Noir d'aniline*. *Matières colorantes*.)
Lichens. (Sur quelques substances contenues dans les) à orseille, par M. *Ronceray*, 373.
Matières colorantes. La laine et la soie comme générateurs de *Matières colorantes*, 368.
Méthyammonium (Couleurs de), par MM. *H. Rupe* et *G. Schwary*, 376.
Mercaptans (Réactions entre les) et les nitrites, par MM. *W. Antenrieth* et *A. Brüning*, 47.
Mercerisage du lin et de la ramie, 271. — (Influence du) sur la teinture, par MM. *W. Schaposchnikoff* et *W. Minaieff*, 251. — Affinité pour les couleurs et changements de structure; provenance du traitement du coton par des liquides mercerisants ou autres, par MM. *J. Hubner* et *W. Pope*, 219. — (Influence du) sur l'oxycellulose, par M. *P. de Micheli*, 90. — (Réaction des tissus mercerisés), par M. *H. Lange*, 18.
Mordançage (Étude du) en étain, fer et alumine sur soie, par M. le Dr *Paul Heermann*. — (Rapport sur ce travail), par M. *Léon Bloch*, 248.
Mordants. Relation entre la constitution chimique des colorants organiques et leur aptitude à teindre les mordants, par MM. *Moelhau* et *Weimmig*, 360. — Teinture sur mordants, par MM. *Prud'homme*, 365.
Nacre (Voy. *Teinture*).
Naphtol-monosulfonique 1 : 4 (Préparation d'acide α-), par M. le Dr *Robert Lepetit*, 45.
Naphtylamine (Préparation de dérivés substitués de la β-) au moyen d'amines aromatiques, en présence de bisulfite, par MM. *H. Bucherer* et *A. Stchmann*, 149.
Nitrite de sodium (Action de l'acide carbonique sur les solutions de), par MM. *C. Marie* et *R. Marquis*, 181. — Action de l'acide carbonique sur les solutions de), par MM. *C. Marie* et *R. Marquis*, 149.
Nitrobenzène (Diazotation du), par MM. *E. Bamberger* et *A. Wetter*, 148.
Nitrobenzoïque (Voy. *Aldéhyde*).
Nitrosophénol (Colorants du), par MM. *H. Decker* et *B. Solonina*, 19.
Noir d'aniline (De la fabrication du) sur tissu de laine et mi-laine et du noir d'aniline multicolore, par M. *Jos. Pokorny*, 215. — (Rapport sur le travail précédent), par M. *Henri Schmid*, 216. — Sur laine, par M. *V. Kallab*, 113.
Naphtoquinonesulfonique (Sur l'acide), par MM. *P. Erlich* et *C.-A Herter*, 350.
Naphtyldiphénylméthane (Colorants des séries du) du naphtylphénylméthane et du triuaphtylméthane, par M. *E. Noelting*, 313.
Oxalates (Voy. *Enlevage*).
Oxyazobenzènes isomères (Propriétés tinctoriales des trois), par M. *B. Prager*, 214.
Oxycellulose (Voy. *Mercerisage*).
Ozone (Voy. *Solidité*).

Paille (Teinture de la) et du ligneux, 183.
Papier (Teinture du), par M. *J. Nonnenmulhen*, 278.
Paranitraniline (Rouge de) et bleu, par M. *G. v. Bock*, 152. — (Réserves et enlevages sur rouge de), par M. *Oscar Alliston*, 185. — (Méthode d'évaluation par teinture de la pureté de la), par M. *Émile Blondel*, 65. — (Action des amines sur le mordant pour), par M. *Camille Favre*. — Rapport sur ce travail par M. *C. Schœn*, 369. (Voir aussi *Hydrosulfite*.)
Peroxyde de sodium (Voy. *Blanchiment*).
Phénolphtaléine (Constitution de la), par MM. *A. Green* et *A. Perkin*, 148.
Phénylènediamine (Nouvelle base de la *p.*-), par M. *L. Paul*, 214.
Pièces teintes (Effets blancs sur), 351.
Polythiosulfoniques (Acides) des *p.*-diamines, par MM. *Green* et *Perkin*, 48.
Programme des prix proposés par la Société industrielle de Mulhouse à décerner en 1904, 60.
Protocatéchique (Colorants dérivés de l'aldéhyde), par M. *C. Liebermann*, 246.
Pulvérisation (Voy. *Teinture*).
Pyridine (Nouvelle classe de colorants dérivés de la), par M. *W. König*, 148.
Quercétine (Synthèse de la), par M. *v. Kostanechi*, *Lampe* et *Tambor*, 312.
Quinoléine (Nouveaux colorants dérivés des acides α-carboniques-), par *E. Besthorn* et *J. Ibelle*, 214.
Quinone diimine (Sur la), MM. *R. Willstater* et *E. Mayer*, 215.
Reliure (Voy. *Apprêt*).
Réserves (Demi-) sur émétique, pli cacheté n° 1273 du 22 juillet 1901, par M. *Henri Bourry fils*, 250. — Même sujet, pli cacheté n° 1503, du 28 novembre 1901, par M. *Henri Bourry fils*, 250. — Rapport sur les travaux précédents, par M. *Camille Favre*, 251. — rose sous bleu cuvé par M. *G. Schumacher*, 116. (Voy. aussi *Colorants soufrés*.)
Rongeage (Voy. *Colorants sulfurés*).
Rosaniline (Sur un isomère du carbinol de la), par MM. *A. Bistrzychi* et *J. Gyr*, 214. — Les sels polyacides des), par M. *Jules Schmidlin*, 208. — (Composés additionnels ammoniacaux des), leur dissociation : thermochimie et constitution, par M. *Jules Schmidlin*, 232. — (Recherches sur les), par M. *Jules Schmidlin*, 325, 357, 359.
Rouge d'Andrinople (La teinture des cotons en), par M. *Francis J.-G Beltzer*, 6, 99, 132, 166, 236, 261, 294, 340. (Voy. aussi *Huile*.)
Sociétés industrielles (Séance des Comités de chimie). *Mulhouse :* 14 octobre 1903, 20 ; 11 novembre, 21 ; 9 décembre, 32 ; 13 janvier 1904, 79 ; 25 janvier, 81 ; 3 février, 81 ; 2 mars, 107 ; 6 avril, 177 ; 1er mai, 210 ; 1er juin, 243 ; 5 octobre, 345. — *Rouen :* 14 août 1903, 22 ; 11 septembre, 23 ; 11 mars 1904, 146 ; 15 avril, 179 ; 13 mai, 211 ; 10 juin, 243 ; 8 juillet, 268 ; 12 août, 307 ; 9 septembre, 345.
Solidité à la lumière (Action de l'ozone et de la poussière sur la) de certaines couleurs teintes sur coton, 150. — (Polyglucoside de zinc pour augmenter la) des colorants basiques, par MM. *H. Pearson* et *A. C. Wilkinson*, 182.
Soie (Les soies artificielles), par M. *N. Witt*, 267. — (Développement de l'industrie de la — artificielle), 346. — (Conditionnement de la — artificielle) en Allemagne, 245. — (Mordançage de la) en étain, par M. *P. Heermann*, 51. — chargée (Couleurs solides au lavage sur), par M. *Ed. Hurter*, 110. — (Dégommage de la), par M. *G. Hurst*, 181. — (Étude sur le mordançage de la), par M. *P. Hermann*, 186. — (A propos d'une prétendue chlorophylle de la), par M. *Jules Villard*, 235. — naturelles et artificielles (Distinction des), par M. *Alois Herzog*, 269. — chargée (Action de l'acide hydrofluosilicique sur la), par M. *R. Gnehm*, 346. — Teinture des tissus de — sur réserves granuès par M. *J. Haas*, 378. (Voy. *Matières colorantes*.)
Succinéiques (Colorants) dérivés d'un acide alkylamino-oxybenzoylpropionique, par M. *A. Weinschenk*, 18.
Tannin (Détermination du) sur les fibres, par M. *A. Menger*, 110. — (Dosage du), par MM. *J. Gordon Parker* et *E. Munro-Payne*, 270. — (Dosage du) par la poudre de peau, par M. *H. Wislicenus*, 271. — Dosage des acides tannique et gallique, par M. *Dreaper*, 368.
Teinture (La) des tissus par pulvérisation, par M. *Léon Lefèvre*, 33. — de la nacre, de l'ivoire végétal, de la corne et des matières analogues, par M. *B. Sellik*, 39. — Les colloïdes inorganiques et les fibres textiles : théorie de la), par M. *W. Bilz*, 245. — en deux nuances sur mi-soie, par M. *A. Sander*, 277. — (Sur un nouveau procédé de), par M. *Strange*, 277. — (Notes concernant le septième mémoire des recherches chimiques sur la) de E. Chevreul par M. *J.-B. Weckerlin*, 317. — de la mi-soie, par M. *J. Nonnenmähden*, 350. — en nuances changeantes sur mi-soie, par M. *Julian Haas*, 86. — (Voy. *Rouge d'Andrinople*, *Indigo*, *Formique*, *Fibres textiles*, *Mercerisage*, *Paille*, *Papier*, *Mordants*, *Soie*, *Coton*, *Laine*.)
Titane (Diverses applications des composés du), par M. *Howard Spence*, 151.
Toluidine (Nouvel indicateur dérivé de la *m.*-) par MM. *J. Troger* et *W. Hille*, 181.
Tolylènediamines sulfoniques (sur les acides), par M. *C. Buckel*, 213.
Triphénylméthane (Préparation de colorants du) au moyen du bromure de diméthyl-aminophénylmagnésium, par MM. *P. Ehrlich* et *F. Sachs*, 109. — (Dibenzalacétone et), par MM. *A. Bayer* et *M. Villiger*, 147. — (Colorants basiques du diphényl et), par M. *J. v. Braun*, 148. — (Colorants du) solides aux alcalis, par M. *Charles Lauth*, 203. — (Réactions dans la série du), par MM. *E. von Gerichten* et *K. Weitinger*, 246. — Préparation des colorants du — au moyen de composés diméthylaniline et bromure de magnésium, par MM. *Ehrlich* et *Flachs*, 370.
Triphénylméthyle (Sur le), par M. *M. Gomberg*, 315.
Trypanosomes (Traitement des maladies à) par les couleurs d'aniline, par M. *Nicolle*, 165.
Viscose (La) en impression, par M. *R. Haller*, 116.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abt (Alfred). Rapport sur le travail de M. Duringt, 82.
Alliston (Oscar). Réserves et enlevages sur rouge de paranitraniline, 185.
Autenrieth (W.) et **Bruning** (A.). Réactions entre les mercaptans et les nitriles, 47.
Bamberger (E.) et **Wetter** (A.). Diazotation du nitrobenzène, 148.
Baumann, **Thesmar** et **Frossard** (J.). Hydrosulfite de soude formaldehyde, 353.
Bayer (A.) et **Villiger** (V.). Dibenzalacétone et triphénylméthane, 147.
Beck (Adolphe). Les chlorures métalliques au point de vue de leurs emplois pour charger les cotons, 351.
Behrens (H.). Relations entre les couleurs du goudron et les fibres textiles, 376.
Beltzer (Francis-J.-G.). La teinture des cotons en rouge d'Andrinople, 6, 99, 132, 166, 236, 261, 294, 340.
Besthorn (E.) et **Ibele** (J.). Nouveaux colorants dérivés des acides quinoléine-α-carboniques, 214.
Bilz (W.). Les colloïdes inorganiques et les fibres textiles : théorie de la teinture, 245.
Bloch (Léon). Rapport sur le travail de M. Paul Harmann, 248.
Block (G.-V.). Rouge de paranitraniline et bleu, 152.
Blondel (Émile). Méthode d'évaluation par teinture de la pureté de la paranitraniline, 65.

Bourry (Henri, fils). Demi-réserve sur mordant, tannin, émétique, 250.
Brass (Voy. Feuerstein).
Bucherer (H.) et **Stohmann** (A.). Préparation de dérivés substitués de la β-naphtylamine au moyen d'amines aromatiques en présence de bisulfites, 349.
Bucherer (H.). Action des bisulfites sur les dérivés aromatiques aminés ou hydroxylés, 212.
Buckel (C.). Sur les toluylénediamines sulfoniques, 213.
Bulard (Achille). Contribution à l'étude des enlevages au chromate sur bleu cuvé, en présence des oxalates alcalins, 258.
Cross (C.-F.) et **Bevan** (E.-J.). Sur la constitution de la cellulose, 244.
Decker (H.) et **Solonina** (B.). Colorants du nitrosophénol, 19.
Delange (R.). Transformation de la benzophénone en triphénylcarbinol. 47.
Depierre (Joseph). Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs teints et imprimés, 160. — Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, 32.
Dreaper (W.-P.). Dosage des acides gallique et tannique, 368.
Dresel (Voy. Reverdin).
During (Dr Frantz). Mordançange de la laine au moyen d'un mélange de sulfate d'alumine et d'acide lactique, 82.
Ehrlich (P.) et **Sachs** (F.). Préparation de colorants du triphénylméthane au moyen du bromure de diméthylaminophénylmagnésium, 109, 370.
— et **Herter** (C.-A.). Sur l'acide naphtoquinonesulfonique, 350.
Elbers (W.). — Enlevages sur couleurs au soufre, 152.
Favre (Camille). Rapport sur le travail de M. Bourry, 251. — Action des amines par le mordant pour rouge de paranitraniline, 369.
Feuerstein et **Brass**. Sur la gallorubine, 371.
Fichter (Fr.) et **Dieterle** (P.). Sur la **3 : 8**. diamino, diphénazone, 213.
Frossard (Voy. Baumann).
Fraass. Prix de revient du chlore électrolytique, 110.
Freundler. Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine, 370.
Friedlaender (P.) et **Schick** (G.). Sur quelques nouveaux colorants d'anthracène. 47, 246.
— et **Mauthner** (F.). Constitution des colorants au soufre, 347.
Garçon (Jules). Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes, 320.
Gerichten (E. von) et **Weilinger** (K.). Réactions dans la série du triphénylméthane, 246.
Giesler (Henry). L'impression de la laine peignée de 1861 à aujourd'hui, 292.
Gnehm (R.). Action de l'acide hydrofluosilicique sur la soie chargée, 346.
— et **Bots** (H.). Amino et aminohydroxyphénylamines, 180.
— et **Weber** (G.). Amino et aminohydroxydiphénylamines, 212.
— et **Kaufler** (F.). Sur le bleu pur immédiat, 315.
Gomberg. Sur le triphénylméthyle, 315.
Gordon-Parker (J.) et **Munro-Payne** (E.). Dosage du tannin, 270.
Green (A. G.). Sur la constitution de la cellulose, 130.
— et **Perkin** (G.). Acides polythiosulfoniques des *p*.-diamines, 48. — Constitution de la phéuolphtaléine, 148.
— et **Steven** (A.). Emploi de l'acide formique dans la teinture des colorants acides, 111.
Griffin (L.). Préparation des solutions de chlorure de chaux, 150.
Guyot (A.) et **Haller** (A.). Produit de combinaison de l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque avec le phénol, en présence d'acide chlorhydrique, 180.
Haas (Julian). Teinture en nuances changeantes sur mi-soie, 86.
Haller (Albin). Les industries chimiques et pharmaceutiques. 10, 66.
Haller (R.). La viscose en impression, 116.
Harter (Ed.). Couleurs solides au lavage sur soie chargée, 110.
Hayduch (F.). Essai de préparation du tétraoxy-indigo, 245.
Herbig (W.). Sur l'huile pour rouge turc et l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'huile d'olives, 83.
Heermann (P.). Mordançage de la soie en étain, 51. — Étude sur le mordançage de la soie, 186. — Étude du mordançage en étain, fer et alumine sur soie, 248.
Herzog (Alois). Distinction des soies naturelles et artificielles, 269.
Hollemann et **Poter van Loon**. Transformation de l'hydrazobenzène en benzidine, 181.
Howard Spence. Diverses applications des composés du titane, 151.
Hubner (J.) et **Pope** (W.). Affinité pour les couleurs et changements de structure, provenant du traitement du coton par des liquides mercerisants ou autres, 219.
Human (A.) et **Weil** (H.). Sur les *m*.- et *p*.-azoxybenzaldéhydes et les colorants qui en dérivent, 47.
Hurst (G.). Dégommage de la soie, 181.
Juillard (Paul). Sur l'érythrine, 369.
Justin-Mueller (Ed.). Note sur la nature des fibres textiles. Contribution à l'étude des phénomènes de teinture directe et du feutrage de la laine, 184. — Action du sulfate de cuivre dans le traitement après teinture des colorants azoïques directs pour coton, 279.
Kallab (V.). Noir d'aniline sur laine, 113.
Kaufler (F.). Colorants azoïques et azométhiniques, dérivés de la β-aminoanthraquinone.
Klopine. Couleurs d'aniline, 375.
Knecht (Edm.). Action de l'acide nitrique sur la cellulose, 147.
König (W.). Nouvelle classe de colorants dérivés de la pyridine, 148.
Kopp (Édouard) et **Favre** (Camille). Application par impression sur coton d'une nouvelle série de colorants directs fabriqués par la Société pour l'industrie chimique à Bâle, 217. — Colorants directs appliqués sur coton, 218.
Kostanecki (de) et **Lampe**. Synthèse des flavonols par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, 311.
— — et **Tambor**. Synthèse de la quercétine, 312. — Synthèse de la fisétine, 312.
Kurz (C.). Application de l'hydrosulfite formaldéhyde comme enlevage sur le rouge de paranitraniline et d'autres couleurs, 196.
Kym (O.). Sur quelques benzimidazols et colorants en provenant, 371.
Lagache (Henri). Observations sur le système de classification des couleurs proposé par M. Jean d'Udine, 1.
Lagodzinski (K.). Transformation de l'anthrahydroquinone **1 : 2** en alizarine, 108.
Lamb (Ch.). Solidité à la lumière des cuirs teints avec des mélanges de couleurs dérivées du goudron, 52.
Lange (H.). Réaction des tissus mercerisés, 18.
Lauth (Ch.). Colorants azoïques solides dérivés de l'α-aminoanthraquinone, 46. — Colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, 203.
Lefèvre (Léon). La teinture des tissus par pulvérisation, 33.
L. (L.). Sur un nouveau procédé de teinture en alizarine et l'obtention d'un bleu foncé « extra-solide », 98. — A propos des hydrosulfites stables, 66.
Lepetit (Dr Robert). Préparation d'acide α-naphtolmonosulfonique **1 : 4**, 45.
Liebermann (C.) et **Pleus** (B.). Acide anthraquinone α-monosulfoné, 148.
— et **Lindenbaum** (G.). Condensation de l'hydroquinone avec les aldéhydes, 212. — Colorants dérivés de l'aldéhyde protocatéchique, 246.
Loverdo (J. de). L'étouffage des cocons par le froid artificiel, 286.
Mandoull (A.-H.). Recherches sur les colorations tégumentaires, 205.
Marie (C.) et **Marquis** (R.). Action de l'acide carbonique sur les solutions de nitrite de sodium, 149. 181.

Mayer (Ch.). Condensation des imines avec les cétones α-éthyliniques, 371.
Menger (A.). Détermination du tannin sur les fibres, 110.
Meunier (L.). Action de l'acide carbonique sur les solutions d'aniline en présence de nitrites, 109, 119.
Meyer (J.). Sur l'acide hydrosulfureux, 18.
Michel (O.). Rapport sur les travaux de MM. Kopp et Favre, 218.
Micheli (P. de). Influence du mercerisage sur l'oxycellulose, 90.
Miethe (A.) et **Book** (G.). Constitution des couleurs de cyanine, 316.
Milton et **Schaak** (F.). Dosage rapide de l'acide borique, 310.
Moehlau (R.) et **Steimmig** (F.). Nouveaux rapports entre les colorants à mordants, 319. — Relations entre la constitution chimique des colorants organiques et leur aptitude à teindre les mordants, 360.
Muntadas y Rovira. Le blanchiment au large des tissus; le brevet Mathesius, 230. — Nouveau système de blanchiment continu et au large des tissus de coton, 161, 289, 323.
Nicolle. Traitement des maladies à trypanosomes par les couleurs d'anilines, 165.
Noelting (E.). Rapport sur le travail de M. Prudhomme, 248, 312.
— Colorants des séries du naphtyldiphényméthane, du dinaphtylphényméthane et du trinaphtylméthane, 313. — Formation d'indazolzs au moyen des amines nitrées orthométhylées, 314.
— et **Lehuc** (A.). Le noir d'aniline et des applications en teinture et en impression, 256.
Nonnenmuhlen (J.). Teinture du papier, 278. — Teinture de la mi-soie, 350.
Oglobin (W.-N.). Préparation du benzène et de ses homologues au moyen du naphte russe, 316.
Paul (L.). Dérivés diazoaminés des acides aminonaphtol sulfoniques, 181. — Nouvelle base provenant de la *p*.-phénylène diamine, 214. — Action de la glycérine sur les amines. Séries de nouveaux colorants, 349.
Pauly (H.) et **Binz** (A.). La soie et la laine comme générateurs de matières colorantes, 368.
Pearson (H.) et **Wilkinson** (A.-C.). Polyglucoside de zinc pour augmenter la solidité à la lumière des colorants basiques, 182.
Pelet (L.) et **Redark** (W.). Sur la diazo-aminofuschine et la diazo-aminorosaniline, 245.
Pellizza (Arturo). Sur les albumines, 5. — Pour l'histoire d'une idée 130.
Piequet (O.). Ét de sur les apprêts des tissus pour reliure, 328.
Pokorny (Jos.). — De la fabrication du noir d'aniline sur tissu de laine et mi-laine et du noir d'aniline multicolore, 215.
Pollak (F.). Sur les colorants au soufre substantifs, 272.
Pozzi-Escot. Recherches sur les colorants azoïques du 2-2-dinaphtol, 234.
Prager (B.). Propriétés tinctoriales des trois oxyazobenzènes isomères, 214.
Prudhomme (Maurice). Nouveaux réactifs des aldéhydes, 247. — Enlevages au chromate et à l'oxalate de potasse sur bleu cuvé, 97. — Nouvelles classes de colorants pour laine, 129. — La teinture sur mordants, 365.
Raskowski. Bleu de nitroso sur rouge de paranitraniline, 351.
Rawson (C.). Fabrication de l'indigo, 108.
Reverdin (F.) et **Dresel** (A.). Éthers dinitrophényliques des 3-chlor-4-aminophénol et du 4-aminophénol, 372.
Ronceray. Sur quelques substances contenues dans les lichens à orseille, 375.
Ridenour (E.). Acide cachoutannique, 109.
Rigamonti (G.). Sur le fonctionnement de l'appareil de blanchiment au large « Rigamonti et Tagliani » et le nouveau système proposé par M. Muntadas y Rovira, 227, 384.
Rupe et **Schwary.** Couleurs de méthiammonium, 376.
Sander (A.). Teinture en deux nuances sur mi-soie, 277.
Sansone (Antonio). La production des articles bleus, rongés ou réservés avec les colorants sulfurés, 37. — L'indigo monobromé en teinture et impression, 321.
Schaposchnikoff (W.) et **Minaieff** (W.). Influence du mercerisage sur la teinture du coton, 251.
Scheurer (Albert). Blanchiment des tissus de coton, enlèvement des taches de corps gras, 49. — Affaiblissement du coton par l'action du malt, 50. — Affaiblissement du coton par les acides sous l'influence de l'air chaud et du vaporisage, 308.
Schmid (Henri). Rapport sur le travail précédent, 216. — Rapport sur les plis cachetés précédents, 199.
Schmidlin (Jules). Les sels polyacides des rosanilines, 208. — Composés additionnels ammoniacaux des rosanilines, leur dissociation, thermochimie et constitution, 232. — Recherches sur les rosanilines, 325, 357, 359.
Schœn (Camille). Rapport sur le travail de M. Camille Favre, 369.
Scholl (R.) et **Berblinger** (H.). Indanthrène et Flavanthrène, 46.
Schrobsdorff (H.). Dérivés de la chrysazine et de l'hystazarine, 19.
Schultz (G.) **Rohde** (O.) et **Bosch** (E.). Sur l'éthylbenzylaniline, 349.
Schumacher (G.). Rose réservé sous bleu cuvé, 116.
Schwary (G.). Voy. Rupe.
Sélivano (F.). Nouveau chlorhydrate d'aniline, 180.
Setlick (B.). Teinture de la nacre, de l'ivoire végétal, de la corne et des matières analogues, 39.
Silbermann (Henri). Fortschritte auf dem gebiete der chemischen technologie der gespinstfasern 1885-1900, 30.
Sisley (P.). Sur l'analyse de l'eau oxygénée commerciale, 164. — La gallobromine : matière colorante dérivée de l'acide dibromogallique, 225.
Strange. Sur un nouveau procédé de teinture, 277.
Thesmar. (Voy. Baumann).
Thirion (Ch.) et **Bonnet** (J). De la législation française sur les brevets d'invention, 288.
Troger (J.) et **Hille** (W.). Nouvel indicateur dérivé de la *m*.-toluidine. 181.
Vignon (Léo). Limites de copulation du diazobenzène et du phénol, 204, 246.
— et **Simonet** (A.). Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine, 245.
Villard (Jules). A propos d'une prétendue chlorophylle de la soie, 235.
Vorländer (D.). L'azobenzène triméthylammonium hydroxyde comme colorant, 19.
Wachtel (G.). Eau oxygénée et peroxyde de sodium, 109.
Weckerlin (J.-B.). Notes concernant le septième mémoire des recherches chimiques sur la teinture de E. Chevreul, 317.
Weinschenk (A.). Colorants succinéiques, dérivés d'un acide alkylamino oxy-benzoylpropionique, 18.
Willstater (R.) et **Mayer** (E.). Sur la quinone diimine, 215.
Wislicenus (H.). Dosage du tannin par la poudre de peau, 271.
Witt (O.-N.). Les soies artificielles, 269.
— et **Tœchemittler** (S.). Nouvelle méthode de préparation du chlorenile, 108.
Zanker (W.). Progrès réalisés dans l'emploi de l'indigo artificiel, 88.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine astrol B [By.], éch. n° 1 0 266
Anthracyanine DL [By.], éch. n° 1 341
— BL [By.], éch. n° 119 341
— FL [By.], éch. n° 118 341
— 3FL [By.], éch. n° 117 341
Azo bleu à l'acide 3BO [M.] 345
— — 3B conc. [M.] 345
— rose BB [M.], éch. n° 61 143
— rouge à l'acide B [M.], éch. n° 5 15
Base pour noir diphényle I. sur filés de coton [M.] 16
Benzo-azurine 3R [By.], éch. n° 99 242
— bleu solide 3R [By.], éch. n° 6 44
— jaune solide 5GL [By.], éch. n° 149 307
— rouge solide FC [By.] 301
— vert C [By.], éch. n° 102 242
— violet RL extra [By.], éch. n° 34 79
Bistre para, éch. n° 85 44
Bleu d'alizarine à l'acide [M.], éch. n° 23 44
— aminogène [I. C.] 242
— anthracène au chrome B [C. et M. L.], éch. n° 105. 245
— — — 2B [C. et M. L.], éch. n° 104 242
— — — G [C. et M. L.], éch. n° 103 242
— — — R [C. et M. L.], éch. n° 106 242
— azo foncé 3B [C. et M. L.], éch. n° 9 209
— — — G [C. et M. L.], éch. n° 91 209
— — — R [C. et M. L.], éch. n° 92 209
— brillant pour drap B [K.], éch. n° 158 307
— chromotrope A [M.], éch. n° 75 176
— ciel acétylène [I. C.], éch. n° 65 143
— diaminogène NA [C. et M. L.], éch. n° 22 44
— — NB [C. et M. L.], éch. n° 2 44
— immédiat DD [C. et M. L.], éch. n° 70 et 115 ..... 145, 267
— marine BW [Ind.] 79
— — HH [Ind.] 79
— marinol à l'acide B [H.] 206
— — — R [H.], éch. n° 129. 305
— mélanogène BG [M.] 207
— neutre R [M.], éch. n° 7 15
— — 3R [M.], éch. n° 8 15
— palatin au chrome B [B.], éch. n° 112 208
— — — WB [B.] 208
— pur acétylène [Ind.], éch. n° 19, 6 143
— pyrogène direct rougeâtre [I. C.], éch. n° 13 et 35. 105
— rhoduline GG extra [B.] 44
— solamine FF [A.], éch. n° 116 207
Bleu solide diamine FF [C.], éch. n° 69 144
— FFG [C.], éch. n° 63 144
— thiogène B [M.], éch. n° 28 et 64 ..... 78, 145
— — foncé B [M.], éch. n° 12. 16
— — — BT [M.], éch. n° 52. 16, 106
— triazol B [O.], éch. n° 19. 43
— — R [O.], éch. n° 15 43
— xylène BS [I.], éch. n° 25. 78
— — VS [I.], éch. n° 26 78
Bordeaux rosanthrène B [Ind.], éch. n° 81 177
— toluylène B [O.], éch. n° 95. 242
Brun Havane S [C. et M. L.], éch. n° 58 107
— katiguène 2R [By.], éch. n° 101 242
— pyrogène 1R [Ind.], éch. n° 68 149
— solide diamine FFG [C. et M. L.], éch. n° 68 144
— — — FFB [C. et M. L.], éch. n° 69 144
— thiogène S [M.], éch. n° 10. 15
— triazol GOO [O.], éch. n° 29. 78
Cachou immédiat B [C. et M. L.], éch. n° 31 79
— — O [C. et M. L.], éch. n° 32. 79
— au soufre G [A.], éch. n° 47 106
— — R [A.], éch. n° 48 106
— pyrogène R [I. C.], éch. n° 62 144
Chlorine pour pigments GG [M.], éch. n° 119 303
Chrysophénine R [By.], éch. n° 143 ..... 267, 307
Como Titan B [H.] 146
— — 2B [H.] 146
Corinthe au soufre B [A.], éch. n° 49 106
Cyananthrol BGA [B.] 16
Diazo Bleu indigo 3R [By.], éch. n° 71 175
— — — 2RL [By.], éch. n° 123. 304
— — — 4RL [By.], éch. n° 124. 304
— noir solide SD [By.], éch. n° 125 304
Doubles teintes sur tresses de paille, avec les couleurs immédiates [C. et M. C.] 45
Enlevages blancs et colorés à l'hydrosulfite NF [M.]. 209
Éosine XL à l'acide 3B [H.], éch. n° 122 ..... 145, 303
— — 5B [H.] 145, 303
Érioviridine BG [G.], éch. n° 127. 304
Flavophosphine G [M.], éch. n° 135 344
— 2G [M.], éch. n° 134 344
— 6G [M.] 344
— 4G [M.], éch. n° 133 344
— R [M.], éch. n° 136 344
— RP [M.] 344
Grenat naphtylamine, éch. n° 56 107
Indanthrène GD en impression sur coton [B.] 145
Indigo avec noir d'aniline, éch. n° 87 175
Indigo avec noir extra [By.], éch. n° 72 175
— katiguène RL [By.], éch. n° 100 242
— pyrogène [I.], éch. n° 32 a 46 105
— MLB poudre [M.] 305
— MLB G poudre [M.] 305
— MLB pâte 20 % [M.] 305
— MLB R [M.], éch. n° 130 ... 306
— MLB RR [M.] 306
— au soufre B [A.], éch. n° 131. 344
Indone immédiat BF [C. et M. L.], éch. n° 74 175
— — BBF conc. [C. et M. L.], éch. n° 76 175
Jaune alizarine à l'acide RC [M.], éch. n° 128 304
— anthracène C [By.], éch. n° 52 177
— Erio au chrome G [G.], éch. n° 113 267
— — — 3G [G.], éch. n° 114. 267
— de chrome pour pigments L [M.] 303
— indien J [H.] 145
— — FF [C. et M. L.], éch. n° 37 106
— katiguène G [By.], éch. n° 19 44
— — R [By.], éch. n° 20 44
— mercerol R [H.] 145
— pour papier ARR [C.] 266
— — CP [C.] 266
— — M, éch. n° 107 265
— — MCC, éch. n° 108 265
— thiogène G [M.], éch. n° 114 367
— — GG [M.], éch. n° 115 ... 367
Marron immédiat B conc. [C. et M. L.], éch. n° 9 15
Mélanthérine JH [Ind.] 17
Noir d'alizarine à l'acide SE poudre [M.], éch. n° 24 44
— — — SN [M.] 267
— — — SNT [M.] 267
— amido-acide B [A.], éch. n° 117 267
— — 1B [A.] 267
— — 6B [A.] 267
— anthracène acide SR [C.], éch. n° 92 .....
— Biebrich 4B [K.], éch. n° 151 .....
— bleu katiguène B extra [By.], éch. n° 147 307
— chrome TB [A.] 17
— coton BG [B.] 17
— diamant PV [By.], éch. n° 93 209
— — PVB [By.], éch. n° 94 .. 209
— diamile foncé BR extra-conc. [M.] 176
— — — BT conc. [M.] 176
— — — FF conc. [M.] 176
— — — T conc. [M.], éch. n° 79 176
— — — TV conc. [M.] 176
— éclipse H [G.], éch. n° 11. 16
— immédiat brillant B [C. et M. L.], éch. n° 77 176

Noir immédiat NBB conc. [*C. et M. L.*], *éch. n° 78*..... 176
— — **sur coton en pièces, avec effets de soie multicolores** [*C. et M. L.*].... 177
— **pour laine DG** [*K.*]..... 345
— — — **DN** [*K.*]..... 345
— **mercerol B** [*H.*]..... 145
— **naphtamine SE** [*K.*]..... 344
— — **solide BE** [*K.*]..... 344
— — — **GE** [*K.*]..... 344
— — **direct FF** [*K.*], *éch. n° 142*..... 344
— **Naphtol B pour impression sur laine** [*C. et M. L.*], *éch. n° 118*..... 267
— **d'oxamine RN** [*B.*]..... 17
— **Pluton A extra** [*By.*]..... 17
— — **TG extra et extra-conc.** [*By.*]..... 268
— **soufre TV extra** [*A.*], *éch. n° 154*..... 367
— **Thiogène NB** [*M.*], *éch. n° 35*..... 16, 79
— — **T** [*M.*], *éch. n° 36*.... 16 79
— — **NA** [*M.*], *éch. n° 96*.... 242
— — **M conc.** [*M.*]..... 268
Noir Thion TB [*K.*]..... 17
— **Thion TR** [*K.*]..... 17
— — **TG** [*K.*]..... 17
Orangé pour pigments R [*M.*], *éch. n° 120*..... 303
— **Thiogène OG** [*M.*], *éch. n° 146*..... 367
— — **RG** [*M.*], *éch. n° 151*.... 367
— — **RR** [*M.*], *éch. n° 152*.... 367
Pourpre pour pigments A [*M.*..... 303
Rhodamine 5G [*By.*], *éch. n° 73*. 157
Rosanthrène A [*Ind.*], *éch. n° 17*..... 44
— **R** [*Ind.*], *éch. n° 18*..... 44
Rouge anthracène chromé [*Ind.*], *éch. n° 67*..... 144
— — **à l'acide G** [*By.*], *éch. n° 109*..... 266
— **pour laques G** [*M.*]..... 17
— **mercerine pour laine B et 10B** [*H.*]..... 145
— **naphtol GR** [*B.*]..... 267
— **paranitraniline**, *éch. n°s 53 à 56; 83 et 84*..... 106
— **pour pigments G** [*M.*], *éch. n° 121*..... 303
Rouge triazol 6B [*O.*], *éch. n° 30*..... 79
— — **10B** [*O.*], *éch. n° 50*. 79, 106
Sel d'indigo T [*K.*], *éch. n° 132*. 344
Teinture du coton en noir diphényle I [*M.*]..... 45
— **des papiers mêlés**..... 266
Vert GXO anthraquinone [*B.*] *éch. n° 66*..... 144
— **foncé immédiat B** [*C et M. L.*], *éch. n° 80*..... 176
— **méthylène B** [*By.*], *éch. n° 148*..... 386
— **solide Guinée B** [*A.*], *éch. n° 111*..... 265
— **Neptune SBX** [*B.*], *éch. n° 27*..... 78
Violet à l'acide BW. [*F. Bayer*], *éch. n° 6*..... 15
— **aminogène R** [*L.*], *éch. n° 97*..... 242
— — — **diazoté et développé au β-naphtol** [*L.*], *éch. n° 98*..... 242
— **triazol B** [*O.*], *éch. n° 51*.. 106
— — **R** [*O.*], *éch. n° 33*..... 79

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

Brevets français.

B. F.
241916
add. 92
274791
add. 1850 28
277110
add. 2235 96
292400
add. 1838 25
306302
add. 2351 117
311644
add. 1782 28
314032
add. 2077 157
315658
add. 2792 285
317121
add. 2144 93
319018
add. 2345 117
321121 92
321122
add. 2092 93
321183
add. 2093 93
321480
add. 2118 126
321626
add. 1308 117
321640
add. 2378 154
322462 90
322605 95
323035 94
323808
add. 2678 282
326168
add. 2253 92
326597
add. 2627 255
327467 91
327814
add. 2151 125
327931
add. 2268 94
add. 3056 383
327973 92
327988
add. 1298 117
328013 27
328053 24
328063 25
328069 24
328086 54
328092 54
328100 59
328110 93
328120 91
328122 93
328128 92
328130 91
328131 91
328137 91
328139 92
328139 add. 118
328146 91
328148 92
add. 1322 92
328154
add. 2594 254
328158 93
328159 95
328170 91
328182 126
328714
add. 1818 28
328854 160
329481
add. 2049 54
329529 91
329708 192
329928
add. 1731 26
330487
add. 1812 26
330881
add. 2141 93
331121
add. 2660 282
331574 26
331602 27
331616 25
331956 27
331980 28
332036 30
332048 29
332054 28
332104 25
332114 26
332145 24
332261 25
332321 26
332560 54
332560
add. 2266 93
332566 57
332709 53
332714 54
332807 59
332822 58
332884 54
332885 53
332926 54
333078 54
333096 54
333144 53
333144
add. 2634 253
333212 54
333311 254
333365 53
333386 56
333598 96
333667 59
333676 56
333677 57
333678 57
333720 53
333835 59
334032 53
334140 91
334154 91
334192 122
334300 95
334369
add. 2631 255
334525 90
334576 90
334636 91
334636
add. 2445 154
334658 93
334667 124
334681 119
334702 91
334796 125
334797 95
334828 119
334874 95
334886 124
334890 126
334945 94
335013 90
335204 90
335238 96
335306 117
335359 117
335383 93
335596 118
335725 91
335830 156
335839 156
335949 155
336061 157
336090 116
336113 160
336215 156
336389 117
336423 117
336433 117
336482 159
336486 117
336559 117
336594 158
336630 118
336867 154
336889 158
336903 153
add. 3092 380
336907 154
336938 154
336942 153
337011 154
337027 155
337027
add. 2554 187
add. 2956 383
337113 160
337175 153
337183 154
337265 159
337278 155
337316 154
337329 154
337355 154
337449 154
337483 159
337530 153
337574 157
337634 187
337704 187
337732 189
337744 118
337803 192
337891 187
337912 187
338103 187
338113 224
338183 253
338212 255
338360 253
338385 255
338458 253
338478 282
338494 253
338529 253
338530 254
338531 253
338566 254
338658 254
338756 283
338758 285
338761 283
338780 283
338782 283
338814 281
338815 281
338818 281

B. F.
338819 282
338821 287
338822 287
338824 283
338834 380
338844 380
338857 380
338889 379
338895 379

B. F.
338902 379
338907 383
338908 379
339322 283
339470 285
339504 281
339537 352
339564 282
339606 282

B. F
339869 285
339880 281
339946 283
340356 286
340447 282
340517 283
340563 281
340690 282

B. F.
340695 283
340719 281
340736 284
340792 284
340966 381
341126 380
341141 380
341246 380

B. F.
341296 381
341298 382
341341 383
341440 382
341482 383
341764 379
341798 380
341867 379

B. F.
341943 381
342026 383
342168 379
342108 381
342195 380
342109 283
342518 379
342656 380

B. — Par noms d'auteurs.

Action Gesel. Berlin.
B. F. 321626
add. 1308 117
329481
add. 2049 54
331121
add. 2660 282
332104 25
332145 29
338761 283
341246 380
341798 380
342656 380
Act. Gesel. für chemisch. Ind.
B. F. 335359 117
Badoil A. et Valadon J.-L.
B. F. 338478 282
Baird B.
B. F. 337732 189
Badische Anilin und Soda-fabrik.
B. F. 319018
add. 2345 117
328063 25
328086 54
328120 91
328148 92
328148
add. 1322 92
333311 254
336942 153
338103 187
338458 253
338494 253
338529 253
add. 3092 380
338857 379
338902 379
338908 379
341126 380
342026 383
342518 379
338830 254
338782 283
338818 281
338819 282
Bayer F.
B. F. 323808
add. 2678 282
331616 25
332261 25
332321 26
332926 54
333144 53
add. 2634 283

B. F. 334140 91
334576 90
334658 93
336433 117
336867 154
337574 157
337704 187
337942 187
339606 282
340517 283
341867 379
342195 379
Beaudot J.-M.-J.
B. F. 331956 27
342108 38
Béranger X.
336482 159
Bertrand F. et Cie.
B. F. 338821 287
334890 126
338822 287
Bitt F. et Cie.
B. F. 327467 91
Blin et Blin.
B. F. 339537 352
Boringer C.-F.) et Söhne.
B. F. 340447 282
Böttger.
B. F. 341296 381
Bouffier et Pratoz fils.
B. F. 337483 159
Bouveault et Blanc.
B. F. 338895 379
Boyeux A. et Prud'hon F.
B. F. 334886 124
Brandwood I.
B. F. 342109 383
Braun A.-J.
B. F. 336594 158
Breit O. Cie.
B. F. 336090 116
Burdick C.-L.
B. F. 314032
add. 2077 117
328714
add. 1838 28
Burdick et Pervillac.
B. F. 334667 124
Calico Printer's Association Ltd The.
B. F. 332822 58
336903 153
Cassella.
B. F. 338844 380

Caux.
B. F. 328182 126
Chambon L.
B. F. 335839 156
Chem. f. v. Heyden.
B. F. 339504 281
Chemin f. Ladenburg.
B. F. 339880 281
Chem. Werke Hansa.
B. F. 335306 117
Chischin L.-J.
B. F. 335238 96
Cipollina L.
B. F. 333078 54
Clayton Anilin Cy The.
B. F. 335204 90
Cleff F.
B. F. 334300 95
Clyma Willson.
B. F. 341440 384
Colell et Beutner.
B. F. 336215 156
Compagnie parisienne
B. F. 306302
add. 2355 117
317121
321121 92
add. 2144 93
327973 92
328069 24
328092 54
328110 93
328122 93
328128 92
328130 91
328131 91
328137 91
328139 92
328139 add. 118
328158 93
328170 91
336113 160
336389 117
336423 117
336630 118
336907 154
337113 160
337355 154
337634 187
338385 255
338531 253
338566 254
338756 283
338780 283
338814 281
338815 281

B. F. 338824 283
338834 380
add. 2700 38
Courtot.
B. F. 327814
add. 2151 125
334796 125
Cross C.-F.
B. F. 336486 117
Darzens G.
B. F. 337175 153
Dauvergne.
B. F. 277110
add. 2235 96
Decks H.-C.-J. Decks J. et Goodbody M.
B. F. 332054 28
Deschamps L.
B. F. 337530 153
Dick et Cie
B. F. 338658 254
Detré.
B. F. 333676 56
333677 57
333678 57
Dittmar C.-E.
B. F. 315658
add. 2792 285
Dreher.
B. F. 328854 160
Dreyfus C. et H.
B. F. 326168
add. 2253 92
Fab. Baloise.
B. F. 340695 283
Fabrique de Laire.
B. F. 328146 91
Fanchamps.
B. F. 341341 383
Farbenfabriken v. v. Bayer.
Farbwerke v. v. Meister.
Faure.
333720 53
Frenkel M.
B. F. 334032 53
Garnier et Cie et Boyeux.
B. F. 328801 327
Geigy.
B. F. 330487
add. 1812 26
Grenot F.-L.).
B. F. 334945 94

Guelton-Dargon L.
B. F. 338758 285
Haas.
B. F. 341298 382
Hamel.
B. F. 341764 379
Heine.
B. F. 329529 91
Hennebert A. et Lepers E.
B. F. 335830 156
Jardin L.-C.-P.
B. F. 351574 26
Kalle.
B. F. 332714 54
335383 93
337278 155
Keefer.
B. F. 337744 188
Klug.
B. F. 340966 381
Kopp.
B. F. 342168 379
Knup.
B. F. 341481 383
Kurz.
B. F. 323035 94
Lacourbat.
B. F. 328159 95
Lautard.
B. F. 338360 253
Lhuillier H.
B. F. 338113 224
Lumiere Auguste et Louis.
B. F. 322462 90
Lundeberg A.-F.
B. F. 340356 286
Luthringer T.
B. F. 321480
add. 2118 126
Magne.
B. F. 332566 57
Manufacture Lyonnaise.
B. F. 311644
add. 1782 25
321122
add. 2092 93
321183
add. 2093 93
322605 95
337011 154
337183 154
Marckwald L.
B. F. 328053 24

Marinier, Navoit et Jeanson.
B. F. 339470 285
Marot (Clément).
B. F. 337027 155
337027
add. 2554 187
add. 2956 383
Mascelli (L.).
B. F. 335949 155
Mathesius (W.).
B. F. 332114 26
Mattei (D.).
B. F. 334681 119
Mathieu, Péronne et Humbert.
B. F. 337803 192
Maunsell Smyth.
B. F. 328100 59
Meister Lucius et Brüning.
B. F. 338907 383
Memmwey (J. et D.).
B. F. 334874 95
Merck.
B. F. 338183 253
Mills (D.).
B. F. 336061 157
Morand.
B. F. 341141 380
Moller-Limsert.
B. F. 335725 91
Montadas y Rovira.
B. F. 327931
add. 2268 94
add. 3056 83
Nœyer (T. de).
B. F. 334828 119
Nuth (G.), Hold (H.) et Ruegg (R.).
B. F. 333212 51
Oldroyd et Blakeley.
B. F. 333835 95
Œhler.
B. F. 334702 94
Œsinger.
B. F. 327988
add. 1298 117
Poulenc frères (Société) et Fourneau.
B. F. 338889 379
333096 54
334797 95
337316 154
337329 154
337449 154
337891 187
Prud'homme.
B. F. 333386 56
Radziszewsky (L. et M.).
B. F. 331980 28
Ratignier (M.).
B. F. 337265 159
Regruffe (J.-A.) et Poryel (P.-F.).
B. F. 329928
add. 1731 26
Reid (W.).
B. F. 339322 283
Reynaud.
B. F. 340719 281
Reyner et Michel.
B. F. 341943 381
Robatel Buffaud et Cie.
B. F. 326597
add. 2627 255
Rott (W.) et Müller.
B. F. 332048 29
Rowland (C.).
B. F. 339869 285
Ruch (E.).
B. F. 333667 59
Sandoz.
B. F. 332560 54
add. 2266 93
Scharmann (E.).
B. F. 340756 284
340792 284
Scholvien.
B. F. 335013 90
Schrader (J.-H.-F.).
B. F. 331602 27
Schwob frères et Wioland (A.).
B. F. 339946 283
Sekœning, Eisengiesserei und Werkseug Maschinenfabrik Aktiengesellschaft. (C.).
B. F. 332036 30
334192 122
Société Française de la Viscose.
B. F. 333598 96
334636 91
334636
add. 2445 154
339564 282
340563 281
340690 282
Société Industrie chimique à Bâle.
B. F. 241916
add. 92
330388
add. 2141 93
321640
add. 2378 154
332884 54
332885 53
Société Ladenburg.
B. F. 334525 90
Société des Rizeries françaises.
B. F. 334369
add. 2631 255
Société Saint-Denis.
B. F. 292400
add. 1838 25
336559 117
Société Stückfarberei Zurich.
B. F. 274791
add. 1850 28
Vidal.
B. F. 333365 53
Viollet et Cie.
B. F. 328154
add. 2594 254
Wedekind.
B. F. 332709 53
336938 154
Weymann.
B. F. 335596 118
Weiss.
B. F. 332807 59
Mlle Wille.
B. F. 338212 255
W. Wotherspoon.
B. F. 334154 91
Wright (V.-B), Poulsom (W.-K), Mackintosh (W.-M.).
B. F. 336889 158
Zacharias.
B. F. 329708 192

C. — Par ordre de matières.

Achroodextrine. Fabrication d'ACHROODEXTRINE par le traitement de la tourbe [*Reynaud*], B. F. 340719, 281.

Acridine. — Préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés [*Geigy*], B. F. 330487, add. 1812, 26. — Production de colorants jaune-orange basiques [*Ind. Chim*], B. F. 241916, add. 92.

Alcools. Obtention de corps industriels nouveaux (ALCOOLS ET LEURS DÉRIVÉS) et procédé général de préparation d'alcools primaires [*L. Berneault et G. Blanc*], B. F. 33889, 379.

Aldéhydes. Procédé de synthèse des ALDÉHYDES [*G. Darzens*], B. F. 337175, 153.

Amidon. Fabrication de l'AMIDON soluble [*W. Wotherspoon*], B. F. 334154, 91. — Préparation de l'AMIDON [*O. Brevil et Cie*], B. F. 336090, 116. — Procédé et appareil pour la production de l'AMIDON soluble et de la dextrine [*The Calico printer Association, W. Browning et J.-J. Barlow*], B. F. 336903, 153.

Amino-alcools. Procédé pour obtenir les halohydrines de la série aromatique et des AMINO-ALCOOLS qui en dérivent [*Établissement Poulenc frères et Ernest Fourneau*], B. F. 338889, 379.

Anthracène. Production de nouvelles matières colorantes de la série de l'ANTHRACÈNE et des produits intermédiaires pour cette production [*Bayer*], B. F. 332301, 26. — Épuration de l'ANTHRACÈNE brut [*Scholvien*], B. F. 335013, 90. — Colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 319018, add. 2345, 117. — Colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 338529, 253. — Préparation des matières colorantes de la série de l'ANTHRACÈNE [*Cie Parisienne*], B. F. 338756, p. 283. — Production de colorants gris de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 341126, 380. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], add. 3092, B. F. 338529, 380.

Anthranilique. Fabrication des éthers de l'acide méthylanthranilique [*Cie Parisienne*], B. F. 321121, 92. — Fabrication d'acide ANTHRANILIQUE et de ses dérivés [*Cie Parisienne*], B. F. 336907, 154. — Production d'acide ω-cyanométhyl ANTHRANILIQUE [*Badische*], B. F. 338902, 379.

Anthraquinone. Production de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 331616, 25. — Production de colorants nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 332261, 25. — Préparation d'ANTHRAQUINONE α.-sulfonique [*Bayer*], B. F. 333144, 53. — Nouveaux acides nitro-ANTHRAQUINONES sulfoniques [*F. Bayer*], B. F. 334576, 90. — Préparation de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 334658, 93. — Fabrication d'érythro-OXYANTHRAQUINONE, d'anthrarufine et de chrysazine [*Bayer*], B. F. 336867, 154. — Fabrication des o.-OXYANTHRAQUINONES et des acides o.-oxyanthraquinones oxysulfoniques [*Wedekind*], B. F. 336938, 154. — Préparation d'ANTHRAQUINONES α.-sulfoniques [*Bayer*], B. F. 333144, add. 2634, 253. — Matières colorantes vertes de la série de l'ANTHRAQUINONE [*Cie Parisienne*], B. F. 338566, 254. — Procédé nouveau pour la préparation des dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 340517, 283. — Nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 341195, 380.

Antiseptiques. Fabrication de dissolutions d'ANTISEPTIQUES jusqu'ici réputés insolubles ou peu solubles [*Chem. Werke Hansa*], B. F. 335306, 117.

Apprêt. Procédé de baignages successifs pour l'APPRÊT des tissus avec intervalle de sèche entre chaque baignage sans discontinuité [*Soc. F. Bertrand*], B. F. 334890, 126. — Application de l'APPRÊT sur les étoffes [*X. Béranger*], B. F. 236482, 159. — Mouilleur pour APPRÊTS [*M. Ratignier*], B. F. 337265, 159. — Metier continu pour l'APPRÊT du tulle et tissus analogues [*Soc. Bouffier et Provaz fils*], B. F. 337483, 159. — Mouilleur ou gommeur au large pour l'APPRÊT des tissus [*Soc. Mathieu, Péronne et Humbert*], B. F. 337803, 192. — Appareil élargisseur pour machine d'APPRÊT [*Blin et Blin*], B. F. 339537, 352. — Nouvelle machine pour l'APPRÊT mécanique du tulle [*Viollet et Cie*], B. F. 328154, add. 2594, 254.

Asphodèle. Matières tinctoriales obtenues avec les tubercules d'ASPHODÈLE [*A. Badoil et J.-E. Valadon*], B. F. 338178, 282.

Azoïques. Fabrication de colorants monoazoïques destinés spécialement à la préparation de laques rouges [*Action Gesellschaft*], B. F. 332145, 29. — Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Ind. Chim. Bâle*], B. F. 339885, 53. — Préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques [*G. Nuth, H. Hold et H. Rueggy*], B. F. 333219, 54. — Préparation de matières colorantes disazoïques primaires [*Kalle*], B. F. 339714, 54. — Procédé pour la fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent [*Cie Parisienne*], B. F. 328092, 54. — Production de couleurs pour laine [*Badische*], B. F. 328086, 54. — Préparation d'une matière colorante azoïque rouge [*Cie Parisienne*], B. F. 328131, 91. — Production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Bayer*], 334140, B. F. 91. — Fabrication des matières colorantes à mordant [*Oehler*], B. F. 334702, 91. — Fabrication de nouveaux dérivés de la série du benzène et leur transformation en une matière colorante rouge [*Cie Parisienne*], B. F. 328130, 91. — Fabrication d'un colorant azoïque violet [*Cie Parisienne*], B. F. 328137, 91. — Nouvelles matières colorantes azoïques allant du jaune foncé au brun foncé [*Soc. Saint-Denis*], B. F. 336559, 117. — Matière colorante monoazoïque bleu pur pour laine [*Cie Parisienne*], B. F. 336723, 117. — Production de nouveaux colorants polyazoïques [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 321696, add. 1308, 117. — Préparation de matières colorantes en partant du **1-8** aminonaphtalène sulfo [*Cie Parisienne*], B. F. 336389, 117. — Production de nouvelles matières colorantes disazoïques primaires teignant directement la laine en noir [*Œsinger*], B. F. 327988, add. 1298, 117. — Production de nouveaux acides nitroalphylacidylaminonaphtolsulfoniques, nitroalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques, aminoalphylacidylaminonaphtolsulfoniques ou aminoalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 321650, add. 2378, 154. — Nouvelles matières colorantes substantives tétrazoïques [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 337719, 154. — Production d'un acide acétyldiaminophénolsulfo et d'un colorant noir bleuâtre pour laine susceptible d'être chromaté qui en dérive [*Manuf. Lyon*], B. F. 337011, 154. — Production de colorants polyazoïques au moyen de la **2.4.8** naphtylamine disulfonique [*Manuf. Lyon*], B. F. 337183, 154. — Nouveaux dérivés aminothioalphylés et nouveaux colorants azoïques sulfurés qui en dérivent [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 337329, 154. — Production de colorants monoazoïques [*Badische*], B. F. 338103, 187. — Préparation de nouveaux colorants azoïques et production de laques à l'aide de ces colorants [*Bayer*], B. F. 337912, 187. — Nouveaux colorants tétrazoïques teignant du violet au bleu, dérivés **2.5.1.7** aminonaphtoldisulfo [*Ind. Chim.*], B. F. 337891, 187. — Colorant monoazoïque susceptible d'être chromé sur fibre [*Badische*], B. F. 338194, 253. — Matière colorante jaune monoazoïque en partant de *Vo*.-amino-*p*.-sulfobenzoïque et de phénylmethyl pyrazolon [*Cie Parisienne*], B. F. 338531, 253. — Production de nouveaux colorants monoazoïques [*Bayer*], B. F. 328808, add. 2678, 282. — Préparation électrolytique de matières colorantes azoïques [*C.-F. Boeringer et Söhne*], B. F. 316147, 282. — Fabrication de matières colorantes monoazoïques sur mordants *Act. Gesell. Berlin*], B. F. 331121, add. 2660, 282. — Production de colorants o.-oxyazoïques susceptibles d'être chromés sur fibre [*Badische*], B. F. 338819, 282. — Production de colorants azoïques [*Badische*], B. F. 338782, 283. — Préparation d'acide acétyldiaminophénol carbonique et de colorants azoïques qui en dérivent [*Cassella*], B. F. 338814, 380.

Barbituriques. Production des acides c.c.-dialcoylbarbituriques [*Merck*], B. F. 338183, 253.

Bases. Amelioration dans la fabrication de bases aromatiques [*The Clayton Aniline Cy*], B. F. 335204, 90.

Benzaminosemicarbazide. Préparation de la benzaminosemicarbazide [*Lumière Auguste et Louis*], B. F. 322162, 90.

Benzyliques. Préparation des nouveaux dérivés benzyliques [*Cie Parisienne*], B. F. 328120, 91.

Biphénol. Monocarbonique ou *p*.-oxyphénylsalicylique, ses sels et dérivés et son procédé de fabrication [*Faure*], B. F. 333720, 53.

Blanchiment du lin, du chanvre, du coton, du jute, de la ramie, de la paille, etc. [*L.-C.-P. Jardin*], B. F. 351574, 26. — Procédé et appareil pour le blanchiment au large des tissus de coton [*W. Mathesius*], B. F. 339114, 26. — Appareil spécial pour le blanchiment en continu dans lequel le lessivage, le vaporisage et le lavage se font méthodiquement [*M. Muntadas y Rovira*], B. F. 327931, add. 2268, 94; add. 3056, 383. — Perfectionnements aux appareils employés pour la teinture et le blanchiment [*Soc. Schwob frères et A. Wioland*], B. F. 339946, 283.

Bornéol. Préparation de bornéol, d'isobornéol et de camphre [*Them. f. v. Heyden*], B. F. 339504, 281.

Calandrage. Procédé de calandrage des étoffes [*Roettger*], B. F. 341296, 381.

Carboxylés. Production d'anhydrides et de chlorures d'acides carboxylés [*Badische*], B. F. 328120, 91.

Cellulose. Lessive de décoction pour préparer de la cellulose et pour traiter des fibres difficiles à blanchir [*I. Braun J.*], B. F. 336594, 158.

Couleurs. Fabrication de substances colorées à contenance d'albumine [*Act. Gesel. für Chemisch. ind.*], B. F. 335359, 117. — Procédé et appareil pour la reproduction en couleurs de dessins ou de motifs quelconques sur une matière quelconque [*Courtot*], B. F. 327814, add. 2151, 125. — Procédés permettant d'obtenir sur fibres végétales ou animales, ou leur mélange des couleurs extra-solides quelconques et notamment du bleu fixe [*Caux*], B. F. 328182, 126.

Colorants basiques. Production de sels solubles de colorants basiques [*Badische*], B. F. 338857, 380.

Couleurs soufrées. Fabrication d'un colorant vert contenant du soufre [*Act. Gesellschaft Berlin*], B. F. 332104, 25. — Production de colorants substantifs bleus [*Badische*], B. F. 328063, 25. — Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Société Saint-Denis*], B. F. 294500, add. 1838, 25. — Production d'un colorant sulfuré (soufré) noir au moyen du dinitrophénol $OH.NO^1NO^2$ 1.2.4. [*Soc. pour l'Ind. Chim. à Bâle*], B. F. 333096, 54. — Production d'un colorant soufré bleu dérivant de la *p*-oxy-*p*.-amino-*m*.-méthyldiphénylamine [*Sandoz*], B. F. 332560, 54. — Production de colorants soufrés jaunes [*Action. Gesell. Berlin*], B. F. 329481, add. 2049, 54. — Production d'un nouveau dérivé soufré de la *m*.-toluylènediamine et de colorants soufrés teignant directement le coton en jaune qui en dérivent [*Manuf. Lyon*], B. F. 321122, add. 2092, 93. — Production de colorants soufrés brun-orange [*Manuf. Lyon.*], B. F. 321183, add. 2093, 93. — Nouvelle matière colorante soufrée [*Cie Parisienne*], B. F. 328110, 93. — Fabrication de matières colorantes bleues soufrées [*Cie Parisienne*], B. F. 328122, 93. — Préparation d'une matière colorante soufrée noir bleuâtre [*Cie Parisienne*], B. F. 328158, 93. — Procédé de production d'un colorant soufré bleu dérivant de la *p*.-oxy-*p*.-amino-*m*.-methyldiphéuilamine [*Sandoz*], B. F. 332560, add. 2266, 93. — Matières colorantes soufrée violet rouge [*Kalle*], B. F. 335383, 93. — Procédé de teinture au moyen des colorants sulfuré-soufrés [*Soc. Ind. Chim. Bâle*], B. F. 334797, 95. — Préparation d'une matière colorante soufrée teignant le coton non mordancé en noir bleu [*Cie Parisienne*], B. F. 336630, 118. — Production de colorants sulfurés bruns [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 337316, 154. — Préparation de matières colorantes soufrées noires [*Kalle*], B. F. 337278, 155. — Production de colorants bleus sulfurés en partant de l'indophénol $OH.C^6.H^4N = C^6H^4 = O$ ou de ses homologues [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 338761, 283. — Procédé de fabricatisn de colorants soufrés jaunes [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 341798, 380.

Crésol. Procédé pour produire du *m*.-crésol à l'aide de crésol brut [*Chemin f. Ladenburg*], B. F. 339880, 281.

Cuir. Fabrication du cuir au moyen de matières colorantes [*Zacharias*], B. F. 329708, 192. — Procédé pour la teinture du cuir au moyen de colorants sulfurés [*Manuf. Lyonn.*], B. F. 322605, 95.

Cyanines. Fabrication de nouvelles cyanines pour sen-

sibiliser les plaques photographiques [*Cie Parisienne*], B. F. 338780, 283. — Divers procédés de fabrication de nouvelles CYANURES [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 34656, 380.

Cyanures. Production de CYANURES d'acides [*Badische*], B. F. 338818, 281.

Cyclohexanecarboniques. Fabrication d'acides OXYCYCLOHEXANECARBONIQUES et leurs éthers, d'acides cyclohexènecarboniques et leurs éthers d'oxy-cyclohexane carbinols [*Cie Parisienne*], B. F. 338815, 281.

Dérailler. Machine à décompre et DÉRAILLER les tissus [*Société F. Bertrand et Cie*], B. F. 338891, 287. — Machine à DÉRAILLER et décompre les tissus [*Société F. Bertrand et Cie*], B. F. 338892, 287.

Dégraissage. Exprimeur extracteur au large à triple effet et le procédé s'y rattachant pour la récupération des acides gras dans les opérations du DÉGRAISSAGE, du foulon ou du blanchissage des tissus [*J.-M.-J. Beaudot*], B. F. 331956, 27.

Dérivés chlorés. Procédé et appareil pour obtenir des DÉRIVÉS CHLORÉS, bromés, etc., des corps organiques liquides [*L. Marckwald*], B. F. 338053, 24.

Dioxybenzène. Procédé pour préparer des composés solubles dans l'eau avec des DIOXYBENZENES, de la formaldéhyde et de l'ammoniaque et produits qui en dérivent [*Société Möller et Limsert*], B. F. 335725, 91.

Dispositif distributeur d'un ruban de matière quelconque enroulé en bobine [*L. Chambon*], B. F. 335839, 156.

Eau oxygénée. Préparation d'un tissu qui, étant humecté d'eau, ou appliqué sur une surface humide, dégage de l'EAU OXYGÉNÉE [*M. Frenkel*], B. F. 334032, 53.

Encre communicative. [*Morand*], B. F. 341141, 388.

Farines de riz. Traitement des FARINES DE RIZ en vue de les substituer aux diverses fécules dans les apprêts des filés et tissés [*Société des Rizeries françaises*], B. F. 341369, add. 2531, 255.

Fluorures halogénés. Producteur de FLUORURES HALOGÉNÉS [*Badische*] B. F. 341518, 379.

Formique. Procédé pour produire de l'acide FORMIQUE concentré à l'aide de formiates [*Hamel*], B. F. 341761, 379.

Fourrures. Procédé de production de dessins sur FOURRURES [*Lacourbat*], B. F. 398159, 95.

Gaufrage. Machine à décorer les tissus, papiers, etc., par GAUFRAGE ou impression [*L. Guetton-Dangon*], B. F. 338758, 285.

Goudron minéral. Procédé pour séparer les phénols contenus dans le GOUDRON MINÉRAL de ses éléments constitutifs au moyen de la chaux [*Société La tenburg*], B. F. 334525, 90.

Hydro-sulfites. Production d'HYDROSULFITES [*Badische*], B. F. 336942, 153. — Nouvelle famille de produits chimiques [*L. Deschamps*], B. F. 337530, 153. — Fabrication d'HYDROSULFITES et leur emploi dans la teinture et l'impression en pièces [*Cie Parisienne*], B. F. 338385, 255.

Imperméabilisation. Procédé pour IMPERMÉABILISER les tissus [*J.-H.-F. Schrader*], B. F. 331602, 27. — IMPERMÉABILISATION et coloration du papier et du carton [*E. Ruch*], B. F. 333667, 59. — Nouveau procédé d'IMPERMÉABILISATION des tissus [*T. Luthringer*], B. F. 321480, add. 2118, 126. — Produit et machine pour IMPERMÉABILISER les étoffes et tissus, fils, cordes, ficelles [*V. B. Wright, W.-K. Poulson, W.-M. Mackintosh*], B. F. 336889, 158.

Impression des textiles en modèles de couleurs quelconques [*L. et M. Radziszewsky et J. Talewski*], B. F. 331980, 28. — Procédé et moyens perfectionnés pour l'IMPRESSION des tissus [*H.-C.-J. Decks, J. Decks et M. Goodbody*], B. F. 332054, 28. — Dispositif pour transformer une machine à IMPRIMER les étoffes sur un seul côté en une machine à imprimer sur les deux côtés [*W. Rott. et T. Müllen*], B. F. 332048, 29. — Procédé d'IMPRESSION sur continu [*C. Schœning, Eisengiesserei und Werkzeugmaschinen Fabrik A. G.*], B. F. 332036, 30. — Table à IMPRIMER les tissus, papiers et produits analogues [*Wagne*], B. F. 332566, 57. — Perfectionnements apportés aux appareils pour IMPRIMER et colorer les dessins gaufrés ou en relief des tissus [*The Calico Printer's Association Ltd.*], B. F. 335822, 58. — Obtention, par IMPRESSION, d'effets brillants semblables à la soie [*Société autref. Oldroyd et Blakeley*], B. F. 333835, 59. — Perfectionnements à la coloration, décors et IMPRESSIONS sur la surface des papiers, tissus de tout genre et tous autres matériaux bruts ou fabriqués [*Maunsell Smyth*], B. F. 328100, 59. — Procédé et appareil pour IMPRESSIONS sur les tissus des modèles de coupe pourvus de dessins et d'ornements [*Weiss*], B. F. 332807, 59. — Procédé pour obtenir des effets à deux ou trois nuances sur les tissus de soie ou les tissus soie et coton par l'IMPRESSION d'un seul mélange de couleurs [*A. et C. Mennweg*], B. F. 335874, 95. — Procédé de fixage des IMPRESSIONS en relief de tous genres sur tissu [*L. J. Chischin*], B. F. 335238, 96. — Machine à IMPRIMER au rouleau [*C. Schœning, eisengiesserei und Werkzeug Maschinenfabrik Aktiengesellschaft*], B. F. 334192, 122. — Procédé d'IMPRESSION ou décoration des tissus, papier, etc. [*C.-H. Burdick et H. Pervilhac*], B. F. 334667, 124. — Appareil destiné à l'IMPRESSION par les couleurs à l'état pulvérisé [*Courtot*], B. F. 334796, 125. — Nouvelle disposition dans les machines à IMPRIMER les étoffes [*D. Mills*], B. F. 336061, 157. — Procédé d'IMPRESSION des tissus [*Keefer*], B. F. 337744, 188. — Machine à IMPRIMER les tissus de bonneterie [*B. Baird*], 337722, 189. — Perfectionnements aux machines à IMPRIMER les patrons [*Dick et Cie*], B. F. 338658, 254. — Machine à IMPRIMER [*Marinier, Navoit et Jeanson*], B. F. 339470, 285.

Indigo. Procédé pour la préparation des INDIGOS dérivés du benzène et du naphtalène et produits intermédiaires [*C. et H. Dreyfus*], B. F. 396168, add. 2053, 92. — Applications pour la teinture et l'impression du produit obtenu par la précipitation à l'aide du tannin d'une dissolution d'INDIGO quelconque réduit [*Kurz*], B. F. 303035, 94. — Procédé pour la fabrication de l'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 337634, 187. — Purification d'INDIGO naturel ou synthétique [*Badische*], B. F. 333311, 254. — Purification de l'INDIGO synthétique [*Badische*], B. F. 338530, 254. — Procédé perfectionné de production des matières colorantes d'INDIGO des fusions « leuco » obtenues de la phénylglycine et de ses dérivés au moyen d'amidure d'alcali [*Cie Parisienne*], B. F. 338824, 283. — Procédé perfectionné pour l'impression de l'INDIGO à l'aide d'hydrosulfites [*Cie Parisienne*] B. F. 338830, 380. — Procédé pour augmenter la résistance, au porter, de lainages teints à l'INDIGO [*Meister Lucius et Brüning*] (B. F. 338907), 383.

Indophénol. Production de quinones phénolimides (INDOPHÉNOLS les plus simples) [*Ind. Chim. Bâle*], B. F. 332884, 54. — Fabrication de produits colorés résultantde la condensation des nitrosoaxys composés avec les amines aromatiques ainsi que de leurs INDOPHÉNOLS en dérivant [*Industrie Chimique*], B. F. 330388, add. 2141, 93.

Indoxyle. Production d'INDOXYLE et de ses dérivés [*Badische*], B. F. 398148, add. 1322, 92. — Production d'INDOXYLE et de ses dérivés [*Badische*], B. F. 398148, 92. — Fabrication de l'INDOXYLE et de ses homologues [*Cie Parisienne*], B. F. 317201, add. 2144, 93. — Production d'acide indoxylique et d'INDOXYLE [*Badische*], B. F. 338458, 253. — Production de l'INDOXYLE et de ses homologues ainsi que de leurs dérivés [*Fab. Baloise*], B. F. 340695, 283.

Laine. Nettoyage et blanchiment des LAINES [*J.-L. Regruffe et P.-F. Pouyol*], (B. F. 329928, add. 1731), 26. — Perfectionnement dans la fabrication des étoffes de LAINE en général [*Reynes et Michel*] (B. F. 341943, 381.

Lainage. Ventilations des laineuses et grattcuses des tissus avec récupérations des duvets et poussières [*Wilson-Clyma*] (B. F. 341440), 382.

Laques. Préparation de LAQUES rouge bleu et solides à l'air [*Cie parisienne*], B. F. 398128, 92. — Procédé pour la préparation de LAQUES NOUVELLES [*F. Bayer*], B. F. 336733, 117. — Préparation de LAQUES nouvelles [*Bayer*], B. F. 339606, 282. — Procédé pour la fabrication de LAQUES à l'aide de colorants soufrés [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 341246), 380. — Procédé pour la préparation de LAQUES [*Bayer*] B. F. 341867, 379.

Matière textile. Appareil pour le traitement des MATIÈRES TEXTILES [*T. de Nœyer*], B. F. 334828, 119.

Mercerisage. Machine pour le MERCERISAGE à tension uniforme pour filés de coton [*L. Cipollina*], B. F. 333978, 54.

Mordançage. Procédé de MORDANÇAGE du coton [*F. L. Grenot*], B. F. 334945, 94.

Nitrophényl. Fabrication de préparations solubles dans l'eau de l'o.-NITROPHÉNYL-β-LACTO-MÉTHYLCÉTONE et de ses homologues [*Cie Parisienne*], B. F. 327973, 92.

Nitrosés. Réduction de composés aromatiques NITROSÉS ou NITRÉS, détruisant la production d'oxyde ferreux [*Vidal*], B. F. 333365, 53.

Noir d'aniline. Procédé d'obtention du NOIR D'ANILINE sur laine [*Prud'homme*], B. F. 333386, 56.

Nuances bleues. Production de NUANCES BLEUES et noir bleu résistant au foulon et à la lumière [*Badische*], B. F. 341026, 385.

Outremer. Perfectionnements dans la fabrication de l'OUTREMER [*C.-F. Cross*], B. F. 336786, 117.

Oxybenzaldéhydes. Production d'éthers sulfoniques d'OXYBENZALDÉHYDES et d'acides oxybenzoïques [*Badische*], B. F. 338908, 379.

Oxydation. Procédé pour OXYDER des substances organiques [*Cie Parisienne*], B. F. 328669, 24.

Papier. Fabrication de PAPIER se teignant plus facilement et dont la couleur est la plus résistante [*Dreher*], B. F. 328854, 160. — Procédé pour produire des effets multicolores sur PAPIERS TEINTS [*Cie Parisienne*], D. F. 337113, 160.

Parfums. Fabrication des PARFUMS de fleurs avec certains éthers [*F. Bitl et Cie*], B. F. 327467, 91. — Fabrication d'un alcool $C^{19}H^{40}O$ ayant le PARFUM de roses et de parfums synthétiques de fleurs avec cet alcool [*Heine*], B. F. 329529, 91. — Obtention d'une substance odorante nouvelle [*Fabrique de Laire*], B. F. 328146, 91. — Fabrication d'α et de β-CYCLOGÉRANIOL-OBÉNACÉTONE [*Cie Parisienne*], B. F. 337355, 154.

Peinture. Procédé de PEINTURE sur tissus [*A. Boyeux et F. Prud'hon*], B. F. 334886, 124.

Phénylglycine. Fabrication de PHÉNYLGLYCINE O.-carbonique [*Cie Parisienne*], B. F. 306302, add. 2355, 117.

Pliage. Machine à PLIER les tissus [*Dautergne*], B. F. 277110, add. 2235, 96.

Réserves. Procédé pour faire des RÉSERVES sur les tissus teints avec des colorants sulfurés [*Manufacture Lyonnaise*], B. F. 311664, add. 1782, 28.

Rhodamines. Préparation de RHODAMINES de nuance jaunâtre et dérivant des rhodamines tétraalcoylées [*Cie Parisienne*], B. F. 328139, 92. — Préparation de RHODAMINES de nuance jaunâtre et dérivant des rhodamines tétraalcoylées [*Cie Parisienne*], B. F. 328139, 118.

Rongeage. Nouveau procédé de RONGEAGE [*Bayer*], B. F. 337574, 157.

Séchage. Étuve à sécher les fils, pourvue de chambres de séchage alternant avec des chambres de chauffe, et de supports pour la pose des baguettes portant les fils [*Friedrich Haas*] (B. F. 341298, 381. — Dispositif pour sécher les tissus par aspiration d'air [*Klaq*] B. F. 340966, 381.

Sensibilisations. Préparation de colorants nouveaux réagissant comme SENSIBILISATEURS optiques [*Bayer*], B. F. 337704, 187 Voy. aussi CYANINES.

Soie chargée. Procédé pour la production de noir bleu sur de la SOIE CHARGÉE [*Knap*] B. F. 341482, 383.

Spectralographie. Nouveau système de teinture multicolore ou ombrée dit « SPECTALOGRAPHIE » [*Soc. Stuckfarberei Zurich*], B. F. 274791, add. 1850, p. 28.

Sulfoniques acides. Fabrication des acides SULFONIQUES organiques [*Wedekind*], B. F. 332700, 53.

Tannantes matières. Extraction à froid des matières TANNANTES des bois et des écorces [*Lautard*], B. F. 348[illegible], 253.

Tapis. Appareil pour la fabrication des TAPIS, papiers peints et autres articles semblables en couleurs à incrustation [*A.-F. Ludeberg*], B. F. 340356, 286.

Tapisserie. Procédé pour fixer sur un tissu unis formant fond des dessins de TAPISSERIE genre Gobelins [*Mlle Wille*], B. F. 338112, 255.

Teinture. Nouveau système de TEINTURE [*Société Garnier et Cie et Bayeux*], B. F. 328013, 27. — Perfectionnement aux appareils servant à pulvériser des couleurs liquides sur du papier, du tissu, etc. [*C.-L. Burdick*], B. F. 326714, add. 1818, 28. — Tube perforé avec diaphragme pour la TEINTURE des fils en bobines [*Détré*], B. F. 333676, 56. — Dispositif pour la TEINTURE des fils en pochets de renvideurs et canettes [*Détré*], B. F. 333677, 57. — Dispositifs permettant l'échautillonnage en marche dans la TEINTURE et le blanchiment par circulation du bain en appareil clos et sous pressions [*L. Détré*], B. F. 333678, 57. — Dispositif à TEINDRE, blanchir, mordancer, laver ou sécher les tissus [*F. Cl-ff*], B. F. 334300, 95. — Procédé et appareil pour TEINDRE le coton [*Société Wegmann*], B. F. 335596, 118. — Perfectionnements apportés aux machines à TEINDRE le coton en rubans de cardes [*D. Mattei*], B. F. 334681, 119. — Procédé de TEINTURE en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton [*Société teinturerie Marot*], B. F. 337027, 155. — Appareil de TEINTURE [*Société Colell et Beutner*], B. F. 336215, 156. — Machine à TEINDRE avec mouvement automatique du bain [*L. Mascelli*], B. F. 335949, 155. — Appareil à TEINDRE les textiles [*A. Hennebert et E. Lepers*], B. F. 335830, 159. — Appareil destiné à faciliter l'application de couleurs ou de liquides sur des surfaces telles que le papier, la porcelaine, les tissus, les bois, etc. [*C.-L. Burdick*], B. F. 314032, add. 2077, 157. — Procédé pour empêcher le dégorgement de matières colorantes dans les tissus TEINTS et imprimés [*Cie Parisienne*], B. F. 336113, 160. — Procédé de TEINTURE en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton [*Société teinturerie Marot*], B. F. 337027, add. 2554, 187. — Nouveaux procédés et appareillage pour TEINDRE dans une atmosphère appropriée [*H. Lhuillier*], B. F. 338113, 224. — Machine à TEINDRE [*Robatel Buffaud et Cie*], B. F. 326597, add. 2627, 255. — Méthode et appareil propres au traitement des fibres filées, au moyen de liquides pour la TEINTURE, le blanchiment et autres opérations similaires [*W. Reid*], B. F. 339322, 283. — Appareil servant à la TEINTURE et au blanchissage de matières textiles [*E. Scharmann*], 340736, 284. — Appareil de TEINTURE et de blanchissage [*E. Scharmann*], B. F. 340792, 284. — Composé solide pour la TEINTURE [*C. Rowland*], B. F. 339869, 285. — Machine à TEINDRE mécaniquement les textiles en échevaux [*C.-E. Dittmar*], B. F. 315658, add. 2792, 285. — Procédé de TEINTURE des tissus [*Fanchamps-Philippe*] (B. F. 341341), 385. — Procédé de TEINTURE en plusieurs couleurs sur un seul et même fil de coton [*Société de la Teinturerie Clément Marot*] add. 2956 ou B. F. 337027, 385. — Tube perfectionné destiné à être utilisé dans la TEINTURE, le blanchiment et autres opérations analogues [*Brandwood*] (B. F. 342109), 385.

Tissus. Application de l'électrolyse aux machines exprimeuses-dégraisseuses de tous genres et systèmes permettant l'emploi du courant électrique comme moyen de pénétration, de réduction et destruction des acides gras dans le traitement des TISSUS [*Baudot*] (B. F. 342108), 381.

Triméthylcyclohexenone. Fabrication d'éther de l'acide TRIMÉTHYLCYCLOHEXENONE carbonique [*Cie Parisienne*], B. F. 338814, 281.

Triphenylméthane. Préparation de colorants nouveaux de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Bayer*], B. F. 339926, 54.

Viscose. Apprêt formé d'un enduit de VISCOSE [*Société française de La Viscose*], B. F. 333598, 96. — Perfectionnement au traitement de la VISCOSE [*Société La Viscose*], B. F. 340563, 281. — Cuiseur pour le traitement de la VISCOSE [*Société La Viscose*], B. F. 339567, 282. — Extraction de l'air et du sulfure de carbone libre contenue dans la VISCOSE [*Société La Viscose*], B. F. 340690, 282.

Xanthate. Purification du XANTHATE de cellulose en vue de la préparation de la viscose [*Société française La Viscose*], B. F. 334636, 91. — Purification du XANTHATE de cellulose en vue de la préparation de la viscose [*Société de La Viscose*], B. F. 334636, add. 2445, 154.

CORBEIL. Imprimerie ED. CRÉTÉ.